

Erlangen 1960

DARSTELLUNG HETEROCYCLISCHER VERBINDUNGEN
UND VERGLEICH EINIGER IHRER OPTISCHEN
EIGENSCHAFTEN

von

HEINZ STORK

aus Datteln (Westf.)

Darstellung heterocyclischer Verbindungen und
Vergleich einiger ihrer optischen Eigenschaften.

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Heinz S t o r k
aus
Datteln (Westf.)



Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. S p e c h t

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1958 bis Mai 1960 im Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. D a n n, bin ich für die vielen wertvollen Anregungen und sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Dem

Fonds der Chemischen Industrie

danke ich herzlich für ein einjähriges

Forschungsstipendium.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Theoretischer Teil

Zusammenfassung	1
A) Darstellung von 2-Aryl-thionaphthen-sulfonen.	2
B) Versuche, das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno- 2'.3':3.2-thiophen aus 2-Phenyl-thionaph- thenen herzustellen	6
C) Darstellung von [Thionaphtheno-3'.2': 2.3- indol]-1'.1'-dioxyden	9
D) Darstellung von acylierten 2-(4'-Amino- phenyl)-cumaronen und von 2-(2'-Nitro-phenyl)- cumaron	11
E) Darstellung von 2.2'-Dicumaronyl-Verbindungen	13
F) Darstellung von 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-pyra- zin und 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazol.....	15
G) Beschreibung der Fluoreszenz- und UV- Absorptions-Messung	16
H) Diskussion der Meßergebnisse	17
K) Tabelle und Kurven	23

Versuchsteil

A) Darstellung von 2-Aryl-thionaphthen-sulfonen.	
1) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon..	36
2) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen- sulfon	38
3) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl- thionaphthen-sulfon	40
4) 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon...	42
5) 6-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-thionaphthen- sulfon	44
6) 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen-sulfon	46
7) p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol-disulfon	49

- B) Versuche, das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3': 3.2-thiophen aus 2-Phenyl-thionaphthenen herzustellen.
- 1) Versuche zur direkten Schwefelung von 2-Phenyl-thionaphthenen mit S_2Cl_2 oder SCl_2 und Friedel-Crafts-Katalysatoren..... 52
 - 2) Darstellung von 2-Phenyl-thionaphthen-3-sulfochlorid und Ringschlußversuche mit $AlCl_3$ 53
 - 3) Darstellung von 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure und ihres Äthylesters; Versuche, die Säure zu decarboxylieren und sie oder ihren Ester zu reduzieren 55
- C) Darstellung von [Thionaphtheno-3'.2':2.3-indol]-1'.1'-dioxyden.
- 1) N-Methyl- [thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd 60
 - 2) 4.5-Benzo- [thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd 62
 - 3) N-Äthyl-4.5-benzo- [thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd 64
- D) Darstellung von acylierten 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaronen und von 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaronen.
- 1) Darstellung von 2-(4'-Nitro-phenyl)-cumaron, Reduktion zum Amin und Acylierung mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und p-Methoxy-benzoylchlorid 67
 - 2) Darstellung von 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron, Reduktion zum Amin und Acylierung mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und p-Methoxy-benzoylchlorid.. 70
 - 3) Darstellung von 2-(4'-Nitro-phenyl)-4.5-benzo-cumaron, Reduktion zum Amin und Acylierung mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und p-Methoxy-benzoylchlorid 74

III

4) Darstellung von 2-(2'-Nitro-phenyl)- cumaron und Versuche zur Reduktion der Nitro-Gruppe	79
E) Darstellung von 2.2'-Dicumaronyl-Verbindungen.	
1) 2.2'-Dicumaronyl	81
2) 4.4'-Di-[cumaronyl-(2)] -diphenyl	84
3) 4.4'-Di-[6-methyl-cumaronyl-(2)] -diphenyl.	86
F) Darstellung von 2.5-Di-[cumaronyl-(2)] - pyrazin und 2.5-Di-[cumaronyl-(2)] -oxazol ...	88
Literaturverzeichnis	92
Lebenslauf	95



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548821_0043

Zusammenfassung

Aus Phenyl-arylacyl-sulfiden wurde eine Reihe von 2-Aryl-thionaphthenen dargestellt und zu den Sulfonen oxydiert.

Drei Derivate des Thionaphtheno-3'.2': 2.3-indols wurden synthetisiert und zu 1'.1'-Dioxyden oxydiert.

Aus aromatischen o-Oxy-aldehyden und o- bzw. p-Nitro-benzylchlorid stellte man 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaron und eine Reihe von 2-(4'-Nitro-phenyl)-cumaronen her. Letztere wurden reduziert und mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und p-Methoxy-benzoylchlorid acyliert.

Die Synthese von drei 2.2'-Dicumaronyl-Verbindungen gelang durch Ringschluß von ω -Phenoxyacetyl-aryl-Verbindungen.

2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-pyrazin und 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazol wurden hergestellt.

Die UV-Absorptionsspektren und praktischen Fluoreszenzen der Verbindungen in Lösung wurden gemessen und miteinander verglichen.

— — —
— — —

A) Darstellung von 2-Aryl-thionaphthen-sulfonen.

Bei der bekannten Darstellung von 2-Aryl-thionaphthenen aus Phenyl-arylacyl-sulfiden ¹⁾ oder von 2-Aryl-cumaronen aus Phenoxyacetyl-aryl-verbindungen ^{1,2)} entstehen zunächst wohl immer die zu erwartenden 3-Aryl-thionaphthene oder 3-Aryl-cumarone, die sich unter ausreichend energischen Bedingungen in die 2-Aryl-derivate umlagern. Als Beweis für die erfolgte Umlagerung kann in der Thionaphthen-Reihe die Fluoreszenz der 2-Aryl-thionaphthen-sulfone gelten, da 3-Phenyl-thionaphthen-sulfone nicht fluoreszieren ³⁾.

Die Bezeichnung der Substituentenstellung im Phenylrest erfolgte unter der Annahme, daß der Phenylrest bei der Umlagerung nicht abrollt, sondern über einen ionischen Mechanismus wandert, so daß in den 2-Phenyl-thionaphthenen der Phenylrest über das gleiche C-Atom mit dem Thionaphthen verknüpft ist wie beim primär entstehenden 3-Derivat. Auf diese Weise entsteht z.B. aus Phenyl-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid das 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen. Für diesen Mechanismus spricht, daß nach W. Davies und S. Middleton ⁴⁾ die Umlagerung von 3-Phenyl- in 2-Phenyl-cumaron nicht durch bloßes Erhitzen, sondern nur säurekatalysiert erfolgt.

Trägt ein Phenyl-arylacyl-sulfid im Phenylrest Substituenten in der m-Stellung, so bestehen zwei Reaktionsmöglichkeiten; der Ringschluß kann in o- und p-Stellung zu diesem Substituenten erfolgen. Ein Beispiel dafür ist der Ringschluß von 3.4-Dimethyl-phenyl-(3'.4'-dimethyl-phenacyl)-sulfid, bei dem zwei Produkte anfielen, deren höherschmelzendes als 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen angesprochen wurde.

Nach den von R. R ö ß l e r ³⁾ gesammelten Erfahrungen über die Fluoreszenz des 2-Phenyl-thionaphthen-sulfons und seiner Derivate gehört die Methylgruppe zu den fluoreszenzerhöhenden Substituenten. Da diese Substituenten außerdem ihre stärkste Wirkung in der 2-(4'-Stellung) ausüben, äußert er die Vermutung, daß das 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon eine sehr gut fluoreszierende Substanz sein müsse.

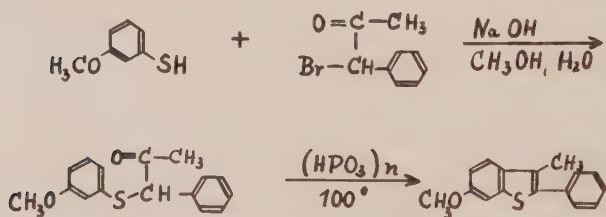
Zur Darstellung dieser Verbindung wurde aus Thiophenol und ω -Brom-p-methyl-acetophenon in wäßrig-methanolischer Natronlauge Phenyl-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid hergestellt. Beim Ringschluß mit der 2,5-fachen stöch. Menge AlCl_3 in Chlorbenzol ⁵⁾ durch 2-stdg. Erhitzen auf 110° entstand 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen, das sich in der üblichen Weise mit 30 prozent. H_2O_2 -Lösung ³⁾ zum Sulfon oxydieren ließ.

Um den günstigen Einfluß der Methylgruppe auf die Fluoreszenz mehrfach auszunutzen, wurden in gleicher Weise aus Thiophenol und 3.4-Dimethyl- ω -chlor-acetophenon das 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon und aus 3.4-Dimethyl-thiophenol und 3.4-Dimethyl- ω -chlor-acetophenon das 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen-sulfon hergestellt. Diese Substanzen haben außer der 2-(4'-Methyl)-Gruppe noch eine weitere Methylgruppe am 2-Phenylrest und das 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen-sulfon noch zwei zusätzliche Methylgruppen im Benzolkern des Thionaphthens.

Zum Vergleich der Einflüsse von Methyl- und Äthyl-Gruppe wurde das 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon wie üblich aus ω -Brom-p-äthyl-acetophenon und Thiophenol synthetisiert. Der Ringschluß des Phenyl-(4'-äthyl-phenacyl)-sulfids gelang am besten in Polyphosphorsäure.

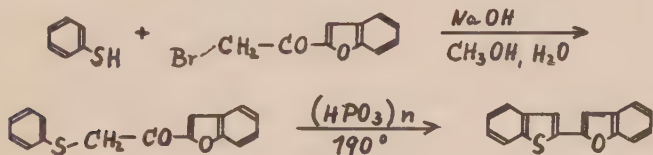
In allen Fällen waren die Ausbeuten an alkylierten Thionaphthenen wesentlich niedriger als beim unsubstituierten 2-Phenyl-thionaphthen, das aus Phenyl-phenacyl-sulfid mit AlCl_3 in Chlorbenzol mit 70-75 % d.Th. Ausbeute erhalten wird ⁵⁾.

Die freie Drehbarkeit des Phenylrestes im 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon kann durch Substituenten in der 3-Stellung beeinträchtigt werden, wie sich am Molekülmodell mit Stuart-Briegleb-Kalotten erkennen läßt. Dazu genügt bereits eine Methylgruppe. Deshalb wurde das 6-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-thionaphthen-sulfon hergestellt. Man bromierte Methylbenzyl-keton nach H. E m d e und E. R u n n e ⁶⁾ und setzte das 1-Phenyl-1-brom-aceton mit 3-Methoxythiophenol um. Der Ringschluß mit Polyphosphorsäure bei 100° erbrachte 30,4 % d.Th. 6-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-thionaphthen, das in der üblichen Weise oxydiert wurde.

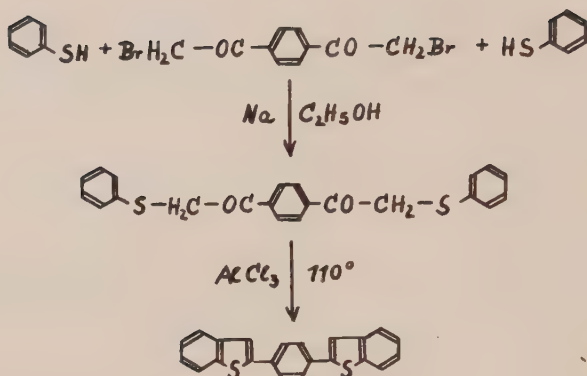


Eine Kombination des Thionaphthens mit dem Cumaron stellt das 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen-sulfon dar, zu dessen Darstellung man ω -Brom-2-acetyl-cumaron mit Thiophenol umsetzte. Beim Ringschluß des entstandenen (2-Cumaronyl)-phenylthiomethyl-ketons in Polyphosphorsäure bei 190° und nach mühsamer Aufarbeitung des Rohproduktes wurden 15,3 % d.Th. 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen gewonnen. Die Oxydation zum Sulfon gelang mit

der 1,3-fachen stöch. Menge H_2O_2 in Eisessig; das rohe Oxydationsprodukt wurde chromatographisch gereinigt.



Nach R. R ö s l e r ³⁾ ist das von ihm hergestellte 4.4'-Di-(2-thionaphthyl)-diphenyl-disulfon eine sehr intensiv fluoreszierende Substanz; ihr Fluoreszenzmaximum liegt allerdings schon recht weit im sichtbaren Bereich (450 m μ). Zur hypsochromen Verschiebung des Maximums durch Verkürzung der Konjugation wurde der Diphenylrest durch den Phenylrest ersetzt und das p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol-disulfon dargestellt. Man oxydierte p-Äthyl-acetophenon nach R. R i e m s c h n e i d e r ⁷⁾ zum p-Diacetyl-benzol und dibromierte es nach P. R u g g l i und E. G a s s e n m e i e r ⁸⁾ in Eisessig. Beim Umsatz mit zwei Molekülen Natriumthiophenolat in Äthanol entstand das ω,ω' -Di-(phenylthio)-p-diacetyl-benzol, das mit AlCl_3 in Chlorbenzol in recht guter Ausbeute in p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol überging. Der AlCl_3 -Ringschluß doppelter Arylketosulfide zu Di-thionaphthenen gelingt also auch dann erstaunlich glatt, wenn beide Ketogruppen in p-Stellung am gleichen Ring haften.- Das rohe Produkt ließ sich durch Sublimation verlustreich, aber gut reinigen. Die Oxydation gelang analog der Oxydation von 4.4'-Di-(2-thionaphthyl)-diphenyl in Nitrobenzol mit Peressigsäure.



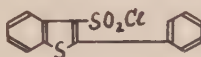
B) Versuche, das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3':3.2-thiophen aus 2-Phenyl-thionaphthenen herzustellen.

Das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3':3.2-thiophen ist nach W. B a k e r, A. S. E l - N a w a y und W. D. O l l i s ⁹⁾ durch Erhitzen von Thiosalicylsäure in Tetralin mit Phosphorpentoxyd zugänglich. Bei den Versuchen, es auf anderem Wege herzustellen, suchte man eine Synthese, die auch zur Darstellung von Alkylderivaten des Grundkörpers geeignet war.

Versuche zur direkten Einführung der Schwefelbrücke in 2-Phenyl-thionaphthen mit dem von K. V e n k a t a r a m a n ¹⁰⁾ beschriebenen Komplex aus AlCl_3 und S_2Cl_2 führten nicht zum Erfolg, auch dann nicht, als man das 2-Phenyl-thionaphthen durch 2-(3'.4'-Dimethylphenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen ersetzte. Ebenso mißlangen weitere Versuche mit 2-Phenyl-thionaphthen, SCl_2 und Friedel-Crafts-Katalysatoren in Schwefelkohlenstoff.

Als ein vielleicht gangbarer Weg zum 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3':3.2-thiophen-mono-sulfon bot

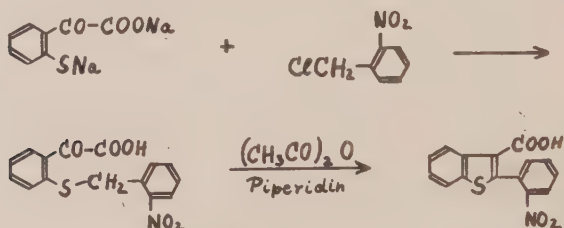
sich die intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion von 2-Phenyl-thionaphthen-3-sulfochlorid mit dem Wasserstoffatom in der 2'-(2'-Stellung) an.



Dazu sulfonierte man nach G. V o l z ¹¹⁾ 2-Phenyl-thionaphthen mit Chlorsulfonsäure und überführte die entstehende 2-Phenyl-thionaphthen-3-sulfonsäure über ihr Kaliumsalz mit PCl_5 in das Sulfochlorid. Alle Versuche, hieraus durch Ringschluß mit AlCl_3 das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3': 3.2-thiophen-monosulfon herzustellen, schlugen jedoch fehl. Da nach M. C h a i x ¹²⁾ aus Diphenyl-2-sulfochlorid das Dibenzo-thiophen-9.9-dioxyd und nach W. D a v i e s und Mitarbeitern ¹³⁾ aus α -Phenyl-naphthalin-2'-sulfochlorid das 4.5-Benzo-dibenzo-thiophen-9.9-dioxyd durch AlCl_3 -Ringschluß zugänglich sind, ist die 3-Stellung der SO_2Cl -Gruppe im 2-Phenyl-thionaphthen-sulfochlorid in Frage gestellt. Für sie spricht die von G. F r i t s c h ¹⁴⁾ durchgeführte Nitrierung des 2-Phenyl-thionaphthens. Wie das polarographische Halbstufenpotential beweist, entsteht dabei die 3-Nitro-Verbindung.

Da anscheinend die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der 2'-Stellung des 2-Phenyl-(1')-thionaphthens sehr gering ist, schien es ratsam, sich die größere Reaktionsfreudigkeit des heterocyclischen Wasserstoffatoms in der 3-Stellung zunutze zu machen und beim Ringschluß vom 2-Phenyl-thionaphthen-2'-sulfochlorid auszugehen. Diese Verbindung sollte aus 2-(2'-Amino-phenyl)-thionaphthen durch Austausch der Amino-Gruppe gegen die $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe nach H. M e e r w e i n ¹⁵⁾ synthetisierbar sein. Zur Darstellung des als Vorprodukt benötigten 2-(2'-Nitro-phenyl)-thio-

naphthens verfuhr man analog zur von R. R ö ß l e r³⁾ beschriebenen Synthese des isomeren 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthens. Nach R. P u m m e r e r¹⁶⁾ hergestelltes Thionaphthenchinon-2-[4-dimethylamino-anil] wurde mit Salzsäure zum Thionaphthenchinon hydrolysiert, das Thionaphthenchinon alkalisch zum Dinatriumsalz der (o-Mercapto-phenyl)-glyoxylsäure gespalten und mit o-Nitro-benzylchlorid am S-Atom alkyliert. Durch 10stdg. Erhitzen der 2-(2'-Nitro-benzyl-thio)-phenylglyoxylsäure in Essigsäureanhydrid mit Piperidin entstand in guter Ausbeute die 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3).



Entgegen allen Erwartungen und im Gegensatz zur 2-(4'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure läßt sich die Säure nicht decarboxylieren. Beim Erhitzen in Pyridin mit Kupferpulver setzte eine kräftige Entwicklung nitroser Gase ein; die aus dem Ansatz isolierte und aus Eisessig umkristallisierte Substanz enthielt keinen Stickstoff mehr. Sie schmolz sauber bei 213-214°. Das gleiche Produkt entstand beim Erhitzen des Kaliumsalzes in Glykol. Die IR-Absorption in KBr zeigte eine starke Bande bei 5,75 μ . Alle experimentellen Befunde sind vereinbar mit der Formulierung des Produktes als 2-(2'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3)-lacton, C₁₅H₈O₂S. Bei dessen Entstehung ist die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden, wie z.B. beim Erhitzen von o-Dinitro-benzol¹⁷⁾ und p-Dinitro-benzol¹⁸⁾ in verdünnter Natronlauge je eine der beiden Nitrogrup-

pen durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Reduktion der 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure in Eisessig mit einer Lösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in conc. Salzsäure führte zu einem stickstoffhaltigen, schwerlöslichen und nicht diazotierbaren Produkt vom F. 242-244°, das durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine Substanz vom F. 210-212° überführt wurde. Nach den Elementaranalysen beider Verbindungen handelt es sich beim Reduktionsprodukt weder um die 2-(2'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) noch um ihr Lactam; die Substanz wurde nicht weiter untersucht. - Bei der Reduktion des 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3)-äthylesters mit einer ätherischen, salzsauren Lösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ fiel ein in verdünnter Salzsäure ebenfalls nicht diazotierbares Produkt an; der Ester war durch Erhitzen der Carbonsäure in abs. Äthanol unter Einleiten von Chlorwasserstoff gut zugänglich.

C) Darstellung von [Thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyden.

Da die Einführung einer Schwefelbrücke in das 2-Phenyl-thionaphthen solche Schwierigkeiten bereitete, bot sich zur Verknüpfung des Phenylrestes mit dem Thionaphthenkern durch Stickstoff die Indol-Synthese nach E. F i s c h e r ¹⁹⁾ an. E.W. M c C l e l l a n d und J.L. D' S i l v a ²⁰⁾ stellten aus 3-Oxy- oder 3-Acetoxy-thionaphthen und Phenylhydrazin das Thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol her. Aus substituierten 3-Oxy-thionaphthenen und Phenylhydrazinen synthetisierten sie eine Reihe von Derivaten dieser Grundsubstanz; u.a. das N-Methyl-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]. Bei unseren Versuchen zur Darstellung dieser Substanz erwiesen sich kleine Ansätze und kurze Reak-

tionszeiten als günstig für die Ausbeute.

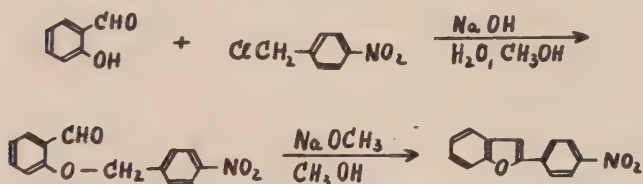
Zur Synthese des 4.5-Benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indols] wurde 3-Oxy-thionaphthen mit β -Naphthylhydrazin umgesetzt; das Produkt entstand zu 58 % d.Th. Analog erhielt man aus N-Äthyl-N- β -naphthylhydrazin und 3-Oxy-thionaphthen N-Äthyl-4.5-benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol] mit einer Ausbeute von 52 % d.Th. Zur Darstellung des N-Äthyl-N- β -naphthylhydrazins wurde käufliches Äthyl- β -naphthylamin nach R. H e n r i q u e s ²¹⁾ nitrosiert und das Äthyl- β -naphthyl-nitrosamin nach der Vorschrift von E. F i s c h e r ²²⁾ zur Reduktion des Diphenyl-nitrosamins reduziert. N-Äthyl-N- β -naphthylhydrazin ist ein unmittelbar nach der Destillation i.V. gelb gefärbtes Öl. Es muß gleich weiterverarbeitet werden, da es sich sehr schnell braun färbt. Darauf weist schon F. H a u f f ²³⁾ hin, der die Substanz durch Alkylierung von β -Naphthylhydrazin mit Äthyljodid hergestellt hat. Braun gefärbte Produkte lassen die Ausbeute beim Umsatz mit 3-Oxy-thionaphthen rapide absinken.

Im Gegensatz zum α -Naphthylhydrazin, das nach C.E. D a l g l i e s h und F.G. M a n n ²⁴⁾ wie alle Hydrazine mit einem o-Substituenten bei der Reaktion mit 3-Oxy-thionaphthen kein einheitliches Produkt liefert, entstehen also beim entsprechenden Umsatz mit β -Naphthylhydrazinen die erwarteten 4.5-Benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indole].

Die Oxydation der N-alkylierten Thionaphtheno-3'.2': 2.3-indole gelang durch vorsichtiges Erwärmen mit der 1,2-fachen stöch. Menge H_2O_2 -Lösung oder Peressigsäure in Eisessig. Zur Oxydation des 4.5-Benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indols] mußte ¹¹⁾ die Substanz erst acetyliert und nach der Oxydation die Acetylgruppe alkalisch abgespalten werden.

D) Darstellung von acylierten 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaronen und von 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaron.

Die bekannte Kondensierbarkeit der Methylgruppe im o- und p-Nitro-toluol mit aromatischen Aldehyden läßt sich zur Synthese von 2-(2'- und 4'-Nitro-phenyl)-cumaron-Verbindungen verwenden. Aromatische o-Hydroxy-aldehyde werden mit o- und p-Nitro-benzylchlorid umgesetzt, wonach die entstandenen Äther leicht mit Natriummethylat intramolekular kondensieren. Zur Synthese des unsubstituierten 2-(4'-Nitro-phenyl)-cumarons wurde Salicylaldehyd eingesetzt:



In analoger Weise stellte man so von 2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd ausgehend das 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron und vom 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1) ausgehend das 2-(4'-Nitro-phenyl)-4.5-benzocumarone her.

Nach Abschluß der Versuche erschien im April 1960 eine Mitteilung von K.B.L. Mathur und H.S. Mehra²⁵⁾, welche das 2-(4'-Nitro-phenyl)-cumarone durch Umsatz von Salicylaldehyd mit p-Nitro-benzylchlorid in Methanol mit Kaliumcarbonat synthetisierten.

Die Reduktion der 2-(4'-Nitro-phenyl)-cumarone gelang mit sehr guten Ausbeuten in Eisessig mit einer Lösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in conc. Salzsäure. Zur Acetylierung wurden die Amine mit Essigsäureanhydrid er-

hitzt; zur Benzoylierung und zum Umsatz mit p-Methoxybenzoylchlorid wurden sie in Pyridin gelöst und mit einem Überschuß des Säurechlorids 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt ²⁶⁾.

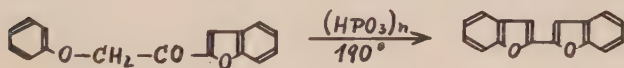
Bei einem Kondensationsversuch von (1-Formyl-2-naphthyl)-(p-nitro-benzyl)-äther mit Natriummethylat in Isopropanol, der wegen der Schwerlöslichkeit des Äthers in Methanol unternommen wurde, entstand auf Grund der reduzierenden Wirkung des Isopropylates das 4.4'-Di- [(4.5-benzo)-cumaronyl-(2)]-azoxybenzol. Diese Verbindung ist sehr schwer löslich, aus Dimethylformamid kristallisiert sie in prächtigen, rotgoldenen Schuppen. Bei ihrer Reduktion mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in siedender Propionsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff entsteht das gleiche Amin wie bei der Reduktion von 2-(4'-Nitrophenyl)-4.5-benzo-cumaron.

Aus Salicylaldehyd und o-Nitro-benzylchlorid war auch das 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaron zugänglich. Diese Verbindung zeigt unerwartete Eigenschaften; sie schmilzt schon bei 121° und ist in kalter Natronlauge sowie in heißer Sodalösung gut löslich. Bei Versuchen, sie mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder katalytisch zu reduzieren, ließ sich kein definiertes, einheitliches Produkt erhalten. Das schon bei der 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure beobachtete, unregelmäßige Verhalten der Nitrogruppe in 2-(2'-Stellung) kehrt so beim 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaron wieder.

E) Darstellung von 2.2'-Dicumaronyl-Verbindungen.

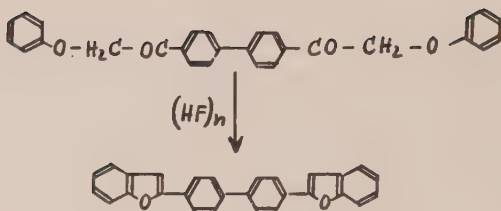
Analog zur Darstellung von 2-Aryl-thionaphthenen erfolgte die Synthese von 2.2'-Dicumaronyl-Verbindungen durch Ringschluß von ω -Phenoxyacetyl-aryl-Verbindungen. ω -Phenoxy-2-acetyl-cumaron ließ sich gewinnen, indem man ω -Brom-2-acetyl-cumaron in einer Phenol-Wasser-Mischung (9:1) suspendierte und dann die stöch. Menge konz. Natronlauge zugab. Dieses Verfahren, bei dem die phenolische Reaktionskomponente zugleich als Lösungsmittel fungiert und in großem Überschuß vorhanden ist, bewährte sich auch ausgezeichnet bei der in allen versuchten Lösungsmitteln mißlungenen Darstellung von 4.4'-Di-(phenoxyacetyl)-diphenyl. Beim Ersatz des Phenols durch m-Kresol entstand ebenso glatt 4.4'-Di-(m-methylphenoxyacetyl)-diphenyl.

Der Ringschluß von ω -Phenoxy-2-acetyl-cumaron in Polyphosphorsäure bei 190° ergab 2.2'-Dicumaronyl, eine bei $184-186^{\circ}$ schmelzende und recht gut fluoreszierende Substanz:



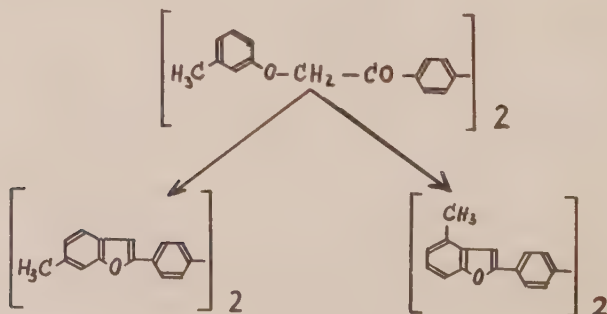
Bei einem ersten Ringschlußversuch in Flußsäure wurde in geringer Menge eine bei 100° schmelzende, sehr schwach fluoreszierende Verbindung mit gleicher Elementaranalyse erhalten, welche als 2.3'-Dicumaronyl angesprochen werden kann.

4.4'-Di-(phenoxyacetyl)-diphenyl ließ sich durch Flußsäure mit sehr bescheidener Ausbeute in 4.4'-Di-[cumaronyl-(2)]-diphenyl überführen:



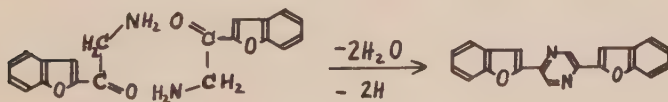
Beim Ringschluß von 4.4'-Di-(m-methyl-phenoxyacetyl)-diphenyl entstand ein bei 160-213° schmelzendes Produkt; es gab kein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon. Die Elementaranalyse stimmte auf 4.4'-Di-[6-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl. Bei der Wiederholung des Ringschlusses in Polyphosphorsäure fiel ein bei 160-235° schmelzendes Produkt an.

Obwohl nach W. Davies und S. Middleton²⁾ beim Ringschluß von (m-Methyl- ω -phenoxy)-acetophenon in 50 % d.Th. Ausbeute nur 6-Methyl-2-phenyl-cumaron erhalten wurde, scheint durch teilweisen Ringschluß einer oder beider Molekülhälften des 4.4'-Di-(m-methyl-phenoxyacetyl)-diphenyls in die o-Stellung zur Methylgruppe auch etwas vom entsprechenden 4-Methyl-derivat zu entstehen:



F) Darstellung von 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-pyrazin
und von 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazol.

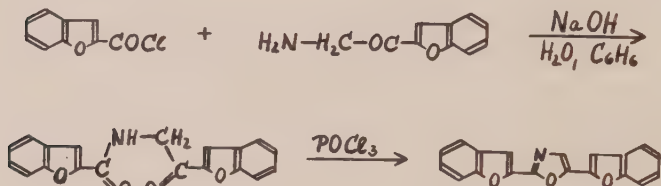
Da nach D.G. O t t, F.N. H a y e s und Mitarbeitern ²⁷⁾ 2.5-Diaryl-oxazole gut fluoreszieren, versprach die Disubstitution des Oxazols durch den für die Fluoreszenz günstigen Cumaronylrest eine Fluoreszenzsteigerung. Zur Darstellung des 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazols wurde ω -Brom-2-acetyl-cumaron nach dem Verfahren von C. M a n n i c h und F.L. H a h n ²⁸⁾ in Anlehnung an die präparativen Erfahrungen von G. B e n e d i c k t ²⁹⁾ in das ω -Amino-2-acetyl-cumaron-hydrochlorid überführt. Beim Versuch, diese Substanz nach F.N. H a y e s, B.S. R o g e r s und D.G. O t t ³⁰⁾ in Pyridin mit Cumaron-carbonsäure-(2)-chlorid zum N-[ω -(2-Acetyl)-cumaronyl]-carbonsäure-(2)-amid umzusetzen, entstand statt dessen durch Kondensation zweier Moleküle ω -Amino-2-acetyl-cumaron und Luftoxydation des gebildeten Pyrazindihydrids das 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-pyrazin:



In analoger Weise ließ sich durch Erwärmen von ω -Amino-acetophenon-hydrochlorid in Pyridin das 2.5-Diphenyl-pyrazin herstellen, das von S. G a b r i e l ³¹⁾ durch Luftoxydation von 2.5-Diphenyl-pyrazindihydrid erhalten wurde.

Das N-[ω -(2-Acetyl)-cumaronyl]-cumaron-carbonsäure-(2)-amid wurde durch eine S c h o t t e n - B a u m a n n -Reaktion in der Variante von M.T. L e f f =

l e r und R. A d a m s ³²⁾ hergestellt und ließ sich durch POCl_3 -Ringschluß ³⁰⁾ in 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazol überführen:



G) Beschreibung der Fluoreszenz- und UV-Absorptionsmessung.

Die Messung der Intensität und spektralen Verteilung des Fluoreszenzlichtes erfolgte mit einem Spektrophotofluorometer der Firma Zeiss, das aus einem Monochromator vom Typ M4 Q II und einem Anzeigegerät vom Typ P M Q II besteht. Zur Anregung verwandte man monochromatisches Licht, das ein zweiter Monochromator vom Typ M 4 Q II aus dem Spektrum einer Xenon-Hochdrucklampe (Osram XBO 501) aussonderte; die Anregung erfolgte jeweils mit der Wellenlänge, die den höchsten Ausschlag am Anzeigegerät für das Fluoreszenzlicht ergab. - Das eingestrahelte Lichtbündel fiel horizontal auf die aufrechtstehenden Küvetten, das Fluoreszenzlicht wurde durch den polierten Boden der Küvetten über eine Sammellinse und einen Spiegel dem Monochromator des Spektralphotometers zugeleitet. Die Fluoreszenz aller Verbindungen wurde in 10^{-3} , 10^{-4} und 10^{-5} molarer Lösung in Toluol gemessen; eine Ausnahme bildet p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol-disulfon,

das in Toluol nahezu unlöslich ist und in Dimethylformamid gemessen werden mußte. Als Bezugslösung diente eine 10^{-4} molare Lösung von 2-Phenyl-thionaphthensulfon in Toluol. Das Anzeigegerät wurde mit der Standardlösung bei der Fluoreszenzlicht-Wellenlänge $410\text{ m}\mu$ (Maximum der Fluoreszenz) und einer Spaltbreite von $0,2\text{ mm}$ auf 50 Skalenteile eingestellt; die Wellenlänge des anregenden Lichtes betrug dabei $365\text{ m}\mu$.

Bei der Messung der UV-Absorptionen mit dem Spektralphotometer M 4 Q der Firma Zeiss wurden die Küvetten mit Hilfe eines zusätzlichen Küvettengehäuses zwischen Lichtquelle und Monochromator angeordnet. Die übliche Anordnung, bei der sich die Küvetten zwischen Monochromator und Photozelle befinden, war nicht brauchbar: auf Grund des in verschiedenen Konzentrationen wechselnd starken Fluoreszenzlichtes folgten die Extinktionen nicht dem Lambert-Beer'schen Gesetz. - Zur Kontrolle der veränderten Meßanordnung wurde das UV-Absorptionsspektrum des p-Terphenyl in Cyclohexan aufgenommen, das mit den von A.E. Gillam und D.H. Hey³³⁾ gefundenen Werten ausgezeichnet übereinstimmte.

H) Diskussion der Meßergebnisse (Tabelle S. 23 und Abbildungen S. 27).

Gegenüber dem Absorptionsmaximum des 2-Phenyl-thionaphthensulfons ist dasjenige des 2-(4'-Methylphenyl)-thionaphthensulfons (II) um $6\text{ m}\mu$ bathochrom verschoben; die Extinktion steigt etwas an. Die 2-Methylgruppe im 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthensulfon (IV) verschiebt das 1. Maximum noch einmal um den gleichen Betrag; die Lage des 2. Maximums bleibt unverändert. Zwei Methylgruppen im Thionaphthekern haben zusammen die gleiche Wirkung wie eine Methylgrup-

pe im 2-Phenylrest, ihr Einfluß erstreckt sich auch auf das 2. Maximum. Das ganze Spektrum des 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen-sulfons (VI) wird nochmals um 6 m μ bathochrom verschoben. Erwartungsgemäß wird die Fluoreszenz durch die Methylgruppe in der 2-(4'-Stellung) kräftig gesteigert; gegenüber dem unsubstituierten 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon nimmt der Ausschlag um etwa ein Drittel zu. Die Einführung weiterer Methylgruppen hat demgegenüber nur noch geringen Einfluß; immerhin ist in der Reihe Methyl- Dimethyl- Tetramethyl-thionaphthen-sulfon deutlich ein weiterer Anstieg erkennbar. Die Lage des Fluoreszenzmaximums wird in unregelmäßigen Abständen bathochrom verschoben.

Aus den praktisch identischen Absorptionsspektren und der gleichen Fluoreszenz von 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon (II) und 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon (VIII) läßt sich schließen, daß die verbesserte Fluoreszenz nicht auf dem Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe beruht; die Erhöhung muß auf den induktiven Substituenteneffekt der Alkylgruppen zurückzuführen sein.

Beim Vergleich des Absorptionsspektrums vom 6-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-thionaphthen-sulfon (X) mit dem Spektrum des von R. R ö ß l e r ³⁾ dargestellten und gemessenen 6-Methoxy-2-phenyl-thionaphthen-sulfons fällt auf, daß der 3-Methyl-Substituent eine starke hypsochrome Verschiebung verursacht; und zwar wird das erste Maximum von 365 auf 339 m μ und das zweite Maximum von 308 auf 294 m μ verschoben. Ebenso auffällig ist die Verminderung der Extinktion im 1. Maximum; sie fällt von 11 000 auf 6 500 ab. Beide Effekte beruhen auf der sterischen Hinderung des Phenylsubstituenten durch die 3-ständige Methylgruppe; wie sich im Kalottenmodell gut zeigen läßt, ist eine koplana-re Stellung von Thionaphthenkern und 2-Phenylrest sehr

erschwert. Die eintretende Verdrillung verursacht eine Verminderung der Resonanz mit den beschriebenen Folgen. Ein Analogon dazu zeigt die von C. W i e g a n d und E. M e r k e l ³⁴⁾ durchgeführte Messung von methylsubstituierten 2-Phenyl-benzimidazolen. Im Spektrum des 2-(2'-Methyl-phenyl)-benzimidazols ist die zum ersten Maximum ansteigende Bandenkante gegenüber den entsprechenden Banden des 2-(3'-Methyl-phenyl)-benzimidazols und des 2-(4'-Methyl-phenyl)-benzimidazols um ca. 15 m μ hypsochrom verschoben.

Wesentlich stärker macht sich der Effekt bei dem von M.T. O' S h a u g h n e s s y und W.H. R o d e b u s c h ³⁵⁾ durchgeführten Vergleich der Spektren vom 2,2'-Dimethyl-diphenyl und vom unsubstituierten Diphenyl bemerkbar. Die Einführung der Methylgruppen hat eine extreme Verminderung der Extinktion und eine starke hypsochrome Verschiebung zur Folge. Das Spektrum der Dimethyl-Verbindung besteht aus einem absteigenden Ast zwischen 240 und 280 m μ ; das im kurzwelligeren Bereich liegende Maximum entzog sich der Messung, sodaß nur qualitative Aussagen möglich sind. Genau das gleiche Bild bietet das von B. W i l l i a m s o n und W.H. R o d e b u s c h ³⁶⁾ gemessene Spektrum des 2,2'-Dichlor-diphenyls.

Sehr schön quantitativ verfolgen läßt sich der sterische Effekt beim von A.J. B i l b o und G.M. W y m a n ³⁷⁾ durchgeführten Vergleich der Spektren von 2,2'-Difluor-benzidin und 2,2'-Dichlor-benzidin mit dem Benzidin-Spektrum. Die Disubstitution durch Fluor verschiebt das bei 285 m μ liegende Maximum des Benzidins nach 267 m μ ; die Extinktion im Maximum sinkt von 24 000 auf 23 000. Entsprechend dem größeren Atomradius des Chlors ist die Verdrillung beim 2,2'-Dichlor-benzidin noch stärker; das Maximum dieser Verbindung liegt bei 258 m μ , die maximale Extinktion ist 18 000.

Die Fluoreszenz des 6-Methoxy-2-phenyl-thionaphthen-sulfons (25 Skalenteile) ³⁾ wird durch die 3-Methyl-Gruppe fast völlig zum Verschwinden gebracht.

Beim Ersatz des 2-Phenylrestes durch den 2-(2'-Cumaronylrest wird die Fluoreszenz leicht erhöht; das Fluoreszenzmaximum wird erheblich bathochrom verschoben. Das Absorptionsspektrum des 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen-sulfons (XII) ist ein typisches Sulfon-Spektrum; das längerwellig absorbierende Thionaphthen-sulfon bestimmt den Verlauf der Absorption. Der Einfluß des Cumaronylrestes zeigt sich nur in einer starken bathochromen Verschiebung.

Wie die Schwefelbrücke beim Übergang vom 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon zum 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3': 3.2-thiophen-mono-sulfon ³⁾ erweist sich auch die Stickstoffbrücke im N-Methyl-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd (XVI) als unvorteilhaft für die Fluoreszenz. Diese sinkt offenbar mit der Versteifung des Moleküls; und mit der Vergrößerung der Molekülfläche beim 4.5-Benzo- und N-Äthyl-4.5-benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd (XVIII)(XX) sinkt sie noch weiter ab.

Die drei nichtoxydierten Thionaphthene 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen (XI), N-Methyl-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol] (XV) und p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol (XIII) fluoreszieren ebenfalls; das p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol (XIII) sogar sehr intensiv. Die Fluoreszenzmaxima liegen um 60 bis 68 m μ kurzwelliger als die der entsprechenden Sulfone.

Die Fluoreszenz der 2-(4'-Amino-phenyl)-cumarone (XXI, XXV, XXIX) ist gut, ebenso die der acetylierten Amine (XXII, XXVI, XXX); das 2-(4'-Acetylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron (XXX) gehört zu den sehr gut fluoreszierenden Substanzen. Auffallend ist die geringe Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima von höchstens 11 m μ durch die 6-Methoxy-Gruppe; die analogen Verschiebungen in der Thionaphthen-sulfon-Reihe

betragen 32 bzw. 43 $m\mu$ ³⁾. - Sehr überraschend und völlig unerklärlich ist das bei allen drei Cumaronen auftretende, völlige Verschwinden der Fluoreszenz bei den 2-(4'-Benzoylamino-phenyl)-verbindungen (XXIII, XXVII, XXXI) und bei den 2-[4'-(p-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-verbindungen (XXIV, XXVIII, XXXII), an deren Struktur nach dem UV-Spektrum nicht zu zweifeln ist.

Sowohl die UV-Spektren als auch die Fluoreszenzen der beiden Dicumaronyl-Verbindungen bestätigen die Vermutung, daß es sich bei der niedrigschmelzenden (100°) Substanz um das 2.3'-Dicumaronyl (XXXIV) handelt. Entsprechend der kürzeren Konjugation ist ihre Absorptionskurve gegenüber der des 2.2'-Dicumaronyls (XXXIII) um 22 $m\mu$ hypsochrom verschoben; noch auffälliger ist der Unterschied der Fluoreszenzen.

Wie bei fast allen von D.G. O t t, F.N. H a y e s und Mitarbeitern²⁷⁾ gemessenen Oxazolen zeigen sowohl das UV- als auch das Fluoreszenz-Spektrum des 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazols (XXXVIII) zwei Maxima. Die Fluoreszenz ist recht intensiv, bleibt aber hinter den Erwartungen zurück. Sie wird von der des 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-pyrazins (XXXVII) weit übertroffen. Bei der Kombination mit Phenylresten erweist sich der Pyrazinring als für die Fluoreszenz nicht günstig, 2.5-Diphenyl-pyrazin (XXXIX) fluoresziert äußerst wenig.

Das 4.4'-Di-[cumaronyl-(2)]-diphenyl (XXXV) ist eine sehr intensiv fluoreszierende Substanz; dennoch erfährt die Fluoreszenz durch die doppelte Methylsubstitution (XXXVI) noch eine kräftige Erhöhung. Der beim 2-Phenyl-thionaphthen-sulfon beobachtete, fluoreszenzsteigernde Einfluß der Methylgruppe kehrt so in der Cumaronreihe wieder; die bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums ist hier allerdings wesentlich geringer.

Entsprechend dem ähnlichen Aufbau zeigen die UV-Absorptions- und Fluoreszenz-Kurven des p-Di-(2-thionaphthyl)-benzols (XIII) und der 4.4'-Di-[cumaronyl-(2)]-diphenyle (XXXV, XXXVI) eine gewisse Übereinstimmung; die Fluoreszenzkurven weisen jeweils zwei Maxima auf, die um 20 m μ auseinanderliegen.

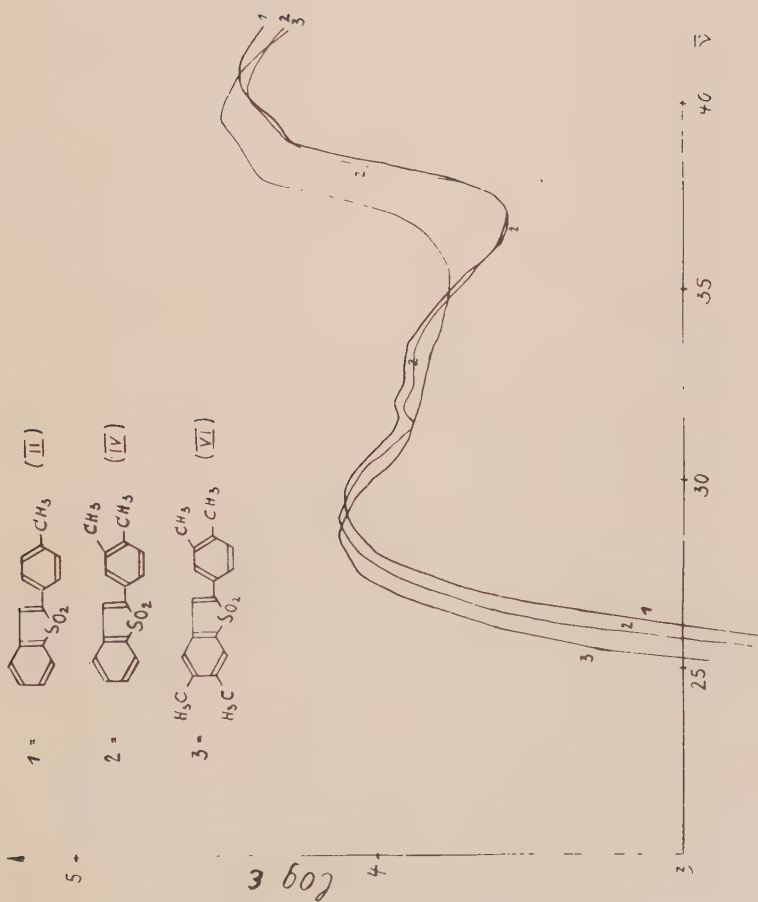
Alle gut fluoreszierenden Substanzen zeigen im UV-Spektrum einen sehr steilen Anstieg zum 1. Maximum; andererseits ist ein solcher Anstieg kein sicheres Kriterium für eine gute Fluoreszenz. Ein steiler Anstieg der UV-Absorptionskurve ist deshalb günstig für die Fluoreszenz, weil sich in einem solchen Falle die spiegelbildlich zueinander verlaufenden Absorptions- und Fluoreszenz-Kurven nur geringfügig überschneiden und die Fluoreszenzlöschung durch Reabsorption des Fluoreszenzlichtes klein ist.

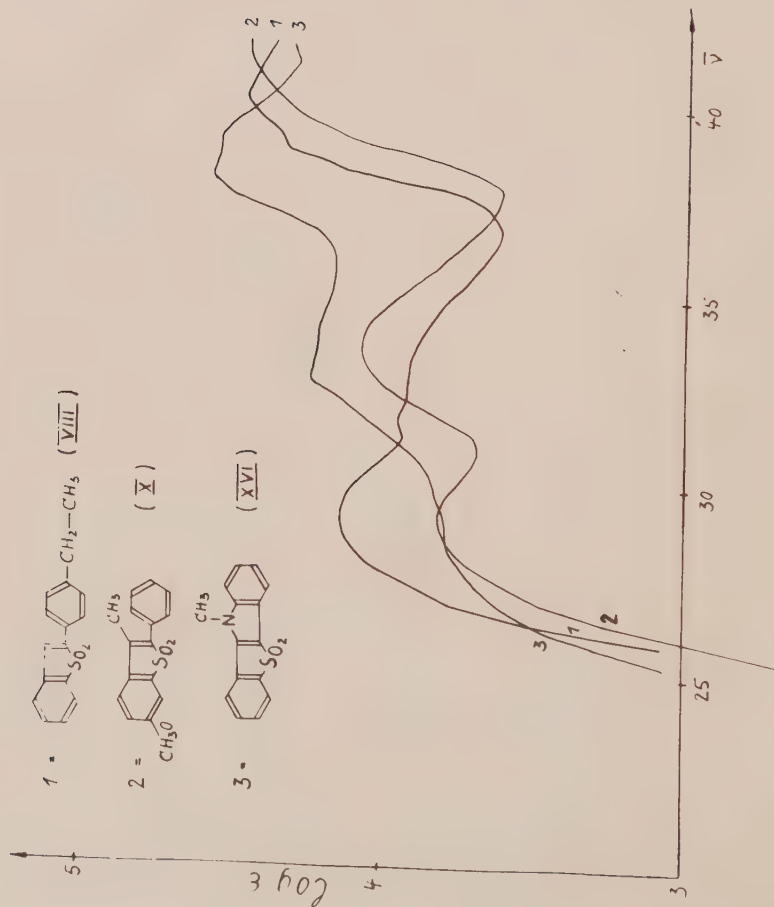
Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Fräulein Dr. G. V o l z ebenso herzlich wie Herrn P. N i c k e l für die Fluoreszenzmessungen.

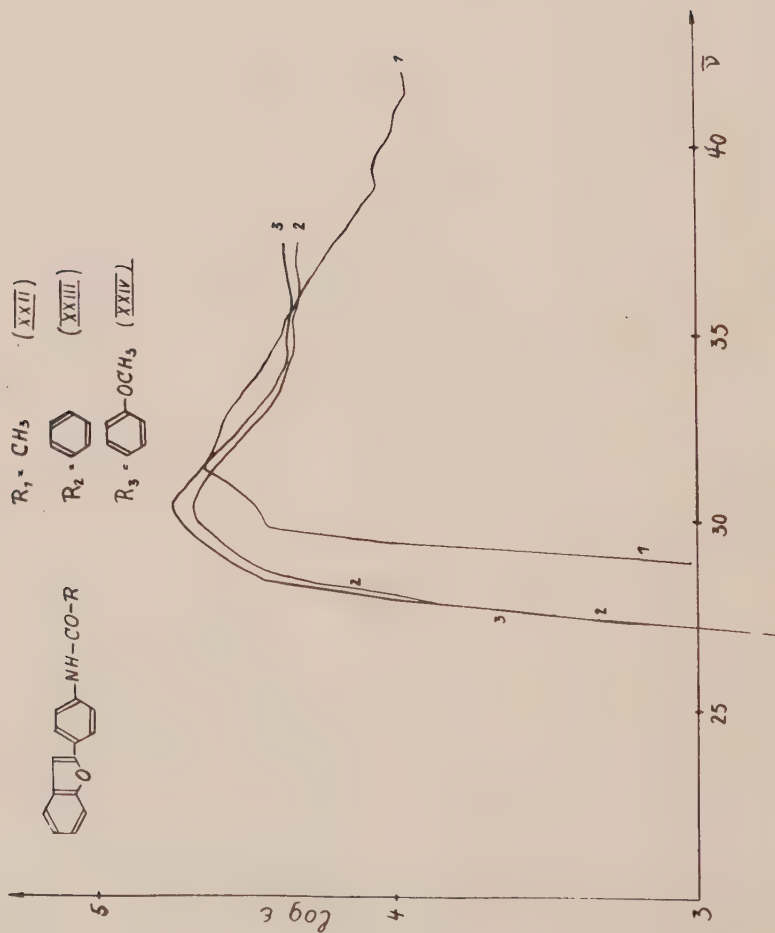
S u b s t a n z	A b s o r p t i o n ⁺⁺⁾		F l u o r e s z e n z					
	1. Maximum		2. Maximum		1. Maximum		2. Maximum	
	m μ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	m μ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	m μ	Max. Skalen- teile bei 10 ⁻⁴ Mol/l	Max. Skalen- teile bei 10 ⁻⁵ Mol/l	Opti- male anreg. Wellen- länge m μ
2-Phenyl-thionaphthen- sulfon ³⁾	333	0,89			410	50		365
(II) 2-(4'-Methyl-phenyl)- thionaphthen-sulfon	339	1,3	247	2,8	420	65		369
(IV) 2-(3',4'-Dimethyl-phe- nyl)-thionaphthen-sulfon	345	1,3	247	2,8	423	67		374
(VI) 2-(3',4'-Dimethyl-phe- nyl)-5,6-dimethyl-thio- naphthen-sulfon	351	1,3	253	3,3	433	69		375
(VIII) 2-(4'-Äthyl-phenyl)- thionaphthen-sulfon	339	1,4	247	2,9	423	65		369
(X) 6-Methoxy-3-methyl-2- phenyl-thionaphthen-sulfon	339	0,65	294	1,2	460	0,2		368
(XII) 2-(2'-Cumaronyl)- thionaphthen-sulfon	369	2,0	270	1,5	448	55		377
(XIV) p-Di-(2-thionaph- thyl)-benzol-disulfon	378	2,5			448	47		376

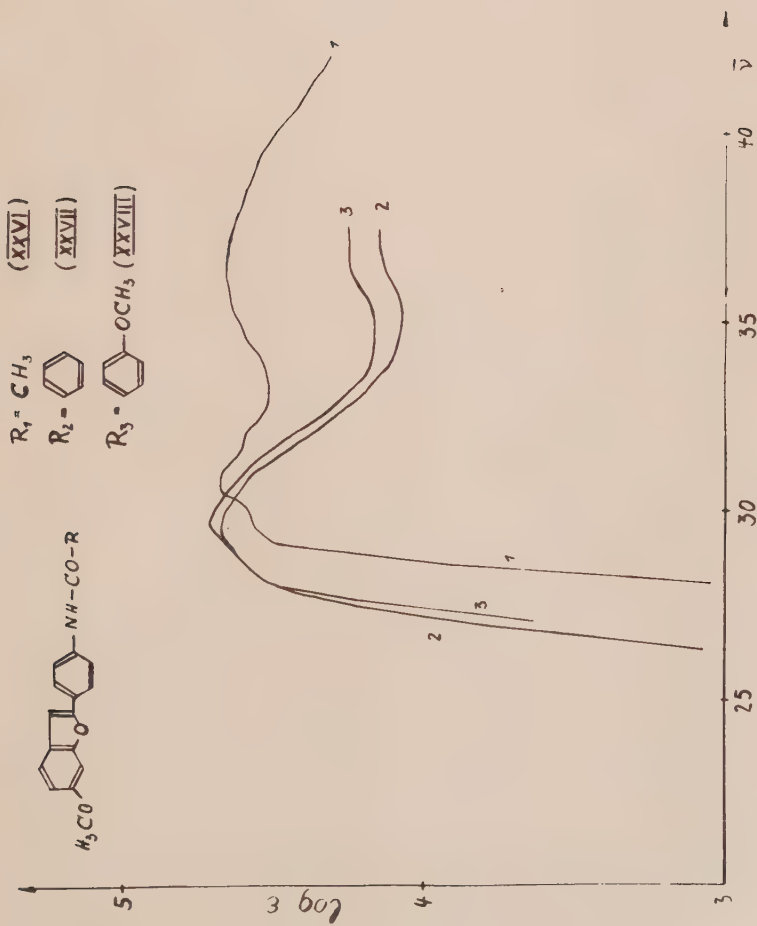
Fortsetzung: Seite 24

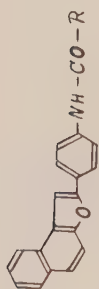
(XXVI) 6-Methoxy-2-(4'-acetylamino-phenyl)-cumaron	328	4,6	274	4,3	375	41 ⁺	388	25	355
(XXVII) 6-Methoxy-2-(4'-benzoylamino-phenyl)-cumaron	339	4,6							
(XXVIII) 6-Methoxy-2-[4'-(p-methoxy-benzoylamino)-phenyl]-cumaron	339	5,2							
(XXIX) 2-(4'-Amino-phenyl)-4,5-benzo-cumaron					403	61			373
(XXX) 2-(4'-Acetylamino-phenyl)-4,5-benzo-cumaron	357	4,1	339	4,5	388	69 ⁺	408	37	367
(XXXI) 2-(4'-Benzoylamino-phenyl)-4,5-benzo-cumaron	351	5,2	318	2,6					
(XXXII) 2-[4'-(p-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-4,5-benzo-cumaron	351	5,9	318	3,0	403	0,9	420	0,7	379
(XXXIII) 2,2'-Dicumaronyl	317	3,8	286	2,8	366	37 ⁺	387	21,7	350
(XXXIV) 2,3'-Dicumaronyl	295	2,6			445	3,6 ⁺			357
(XXXV) 4,4'-Di-[cumaronyl-(2)]-diphenyl	333	5,5	278	2,4	397	73	418	51	369
(XXXVI) 4,4'-Di-[6-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl [aus (HPO ₃) _n]	339	4,4	290	3,1	400	80	422	94	379





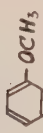


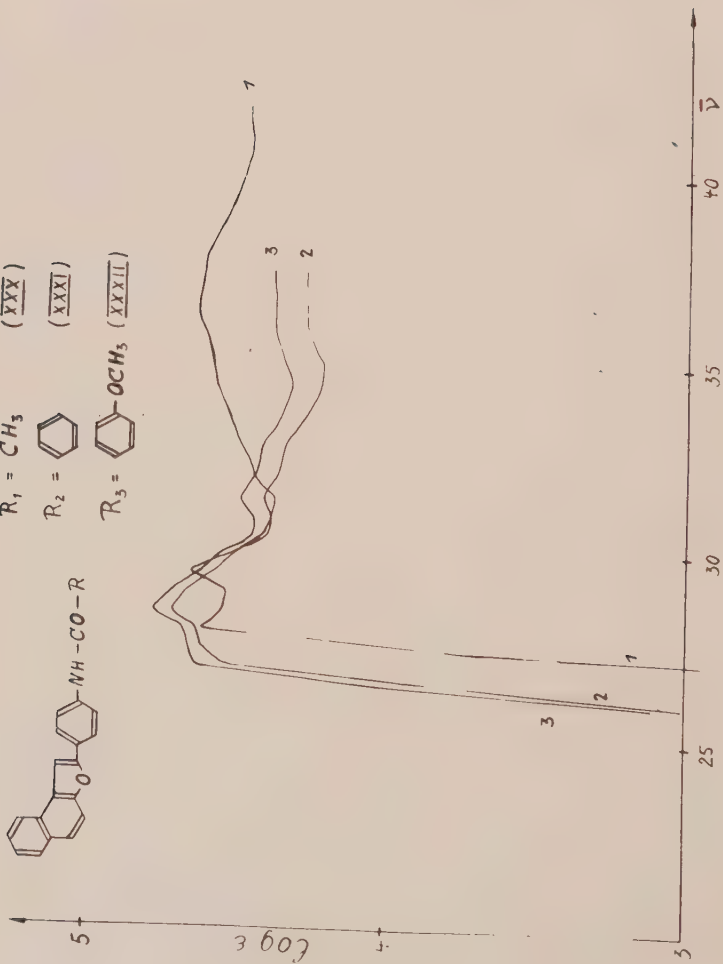


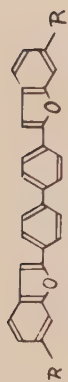


$R_1 = CH_3$ (XXX)

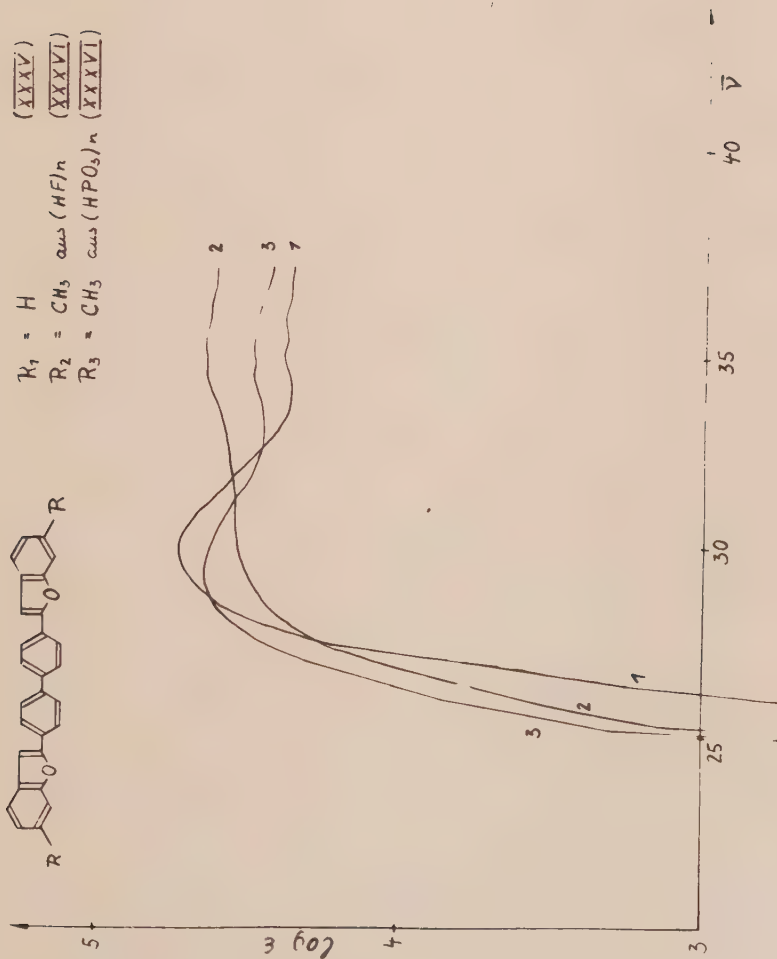
$R_2 =$  (XXXI)

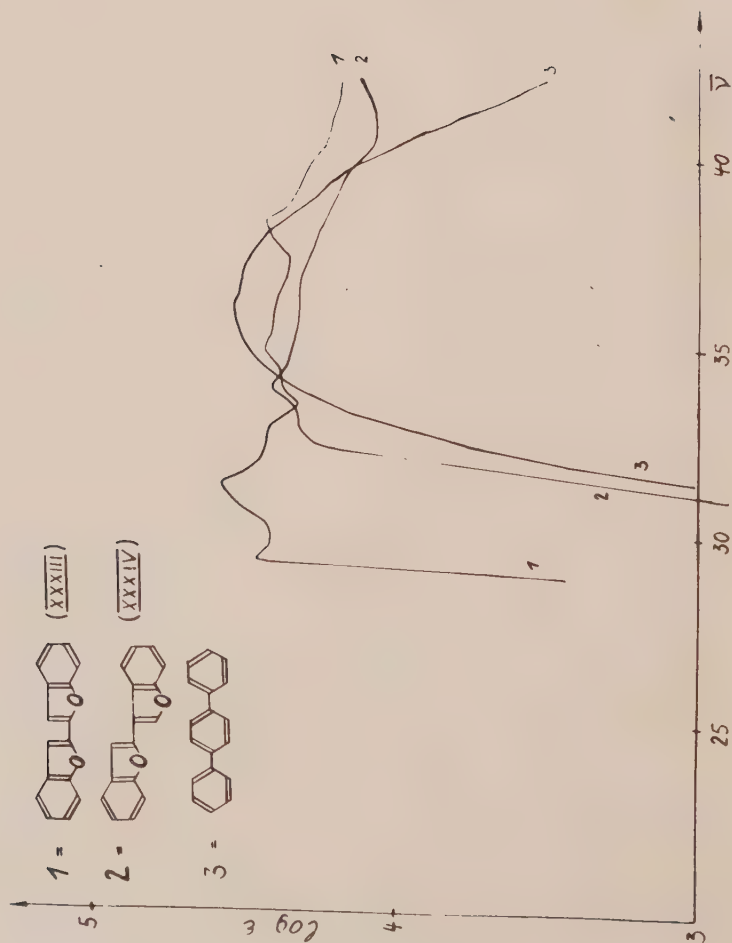
$R_3 =$  (XXXII)

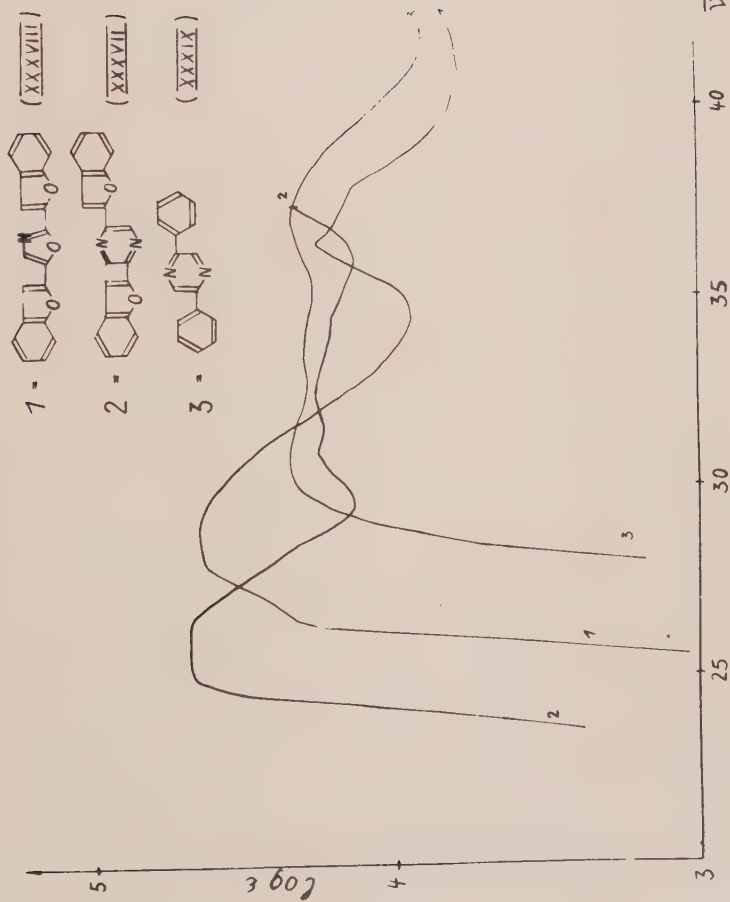




$R_1 = H$ $\overline{\overline{XX XV}}$
 $R_2 = CH_3$ $\overline{\overline{XX XVI}}$
 $R_3 = CH_3$ $\overline{\overline{XX XVI}}$







V e r s u c h s t e i l

Die Elementaranalysen wurden bei A. B e r n h a r d t, Mülheim/Ruhr, ausgeführt.

Die unkorrigierten Schmelzpunkte wurden bis 220° im Thiele-Apparat mit Schwefelsäurefüllung und von $220-320^{\circ}$ im Kupferblock nach Lindström ermittelt; oberhalb von 320° benützte man einen Aluminiumblock mit einer Bohrung für ein Quecksilberthermometer des Meßbereichs von 0 bis 630°C .

A) Darstellung von 2-Aryl-thionaphthen-sulfonen.

1.) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

a) Phenyl-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid:

16,5 g (0,15 Mol) Thiophenol wurden in einer Mischung von 6 g (0,15 Mol) NaOH in 10 ccm Wasser und 70 ccm Methanol gelöst und eine Lösung von 32 g (0,15 Mol) p-Methyl- ω -brom-acetophenon in 70 ccm Methanol hinzugegeben. Man erhitzte das Reaktionsgemisch $3/4$ Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden und goß es dann in Eiswasser. Nach mehrstündigem Stehen unter gelegentlichem Rühren filtrierte man das ausgefallene, kristalline Produkt ab und kristallisierte es aus Methanol (80 ccm) um; es fielen 30,3 g (83,5 % d.Th.) gelbweisser Kristalle vom F. $61-64^{\circ}$. -

b) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen (I):

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler suspendierte man 13,8 g (0,103 Mol) wasserfreies AlCl_3 in 50 ccm Chlorbenzol (über P_2O_5 getrocknet) und goß unter Rühren eine Lösung von 10 g (0,0413 Mol) Phenyl-(4'-methyl-phenacyl)-sulfid in 50 ccm Chlorbenzol hinzu. Unter fortgesetzter Rührung

wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang im Ölbad auf 100-110° erwärmt. Dann kühlte man ab und tropfte eine Mischung von 100 ccm Wasser und 50 ccm HCl conc. zu. Nach Zusatz von Chloroform zog man die sich sauber abtrennende, untere, organische Phase im Scheidetrichter ab, wusch sie einmal mit Wasser und einmal mit NaHCO₃-Lösung und dampfte i.V. auf 80 ccm ein. Das beim Abkühlen ausfallende Produkt wurde abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen; 3,2 g fast weißer, glänzender Schuppen vom F. 168-171°. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf 20 ccm und dreimaliges Umkristallisieren der dabei gewonnenen, braunroten Masse aus Eisessig wurden weitere 0,7 g vom F. 169-170,5° gewonnen. Die Gesamtausbeute (3,9 g ; 42,1 % d.Th.) kristallisierte man noch einmal aus Eisessig (60 ccm) um; es fielen 3,7 g silberglänzender Schuppen, von 169-170,5° schmelzend.

4,270 mg Substanz: 12,52 mg CO₂ ; 1,97 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₂ S (224,33)	Ber.: C 80,31 %	H 5,39 %
	Gef.: C 80,02 %	H 5,16 %

Variationen der Reaktionszeit (3/4 - 3 Stdn.), der Reaktionstemperatur (100-130°) und der Konzentration erbrachten keinerlei Verbesserung der Ausbeute.

c) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon. (II):

0,7 g (3,13 mMol) des Thionaphthens wurden in 15 ccm heißem Eisessig gelöst, 2 ccm 30 prozent. H₂O₂-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Min. lang zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf gab man weitere 8 ccm 30 prozent. H₂O₂-Lösung hinzu und erwärmte noch einmal 5 Minuten lang zum schwachen Sieden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt, wobei gelbe Flocken ausfielen, welche man abfiltrierte.- Der Ansatz wurde wiederholt.- Die vereinigten Niederschläge kristallisierte man aus Isopropanol (70 ccm) unter Zusatz von Tierkohle um; es fielen 0,95 g (59,3 % d.Th.) feiner, fast weißer Nadeln vom F. 165-165,5°. Man kri-

stallisierte noch einmal aus Äthanol und zum 3. Male aus Isopropanol um; das Endprodukt hatte einen F. von 165,5 -166°.

4,487 mg Substanz: 11,53 mg CO₂ ; 1,82 mg H₂O.

C₁₅H₁₂O₂S (256,33) Ber.: C 70,29 % H 4,72 %
Gef.: C 70,13 % H 4,54 %

2.) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

a) Phenyl-(3'.4'-dimethyl-phenacyl)-sulfid:

16,5 g (0,15 Mol) Thiophenol wurden in einer Mischung von 6 g (0,15 Mol) NaOH in 10 ccm Wasser und 70 ccm Methanol gelöst und eine Lösung von 27,3 g (0,15 Mol) 3.4-Dimethyl- ω -chlor-acetophenon in 70 ccm Methanol hinzugegeben. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden und goß es dann in Eiswasser. Nach mehrstündigem Stehen unter gelegentlichem Rühren filtrierte man das ausgefallene, feste Produkt ab und kristallisierte es aus Methanol (80 ccm) um; es fielen 30,3 g (79 % d.Th.) eines schwach gelben Produktes vom F. 35-37° aus.

b) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen (III):

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler suspendierte man 15,6 g (0,117 Mol) wasserfreies AlCl₃ in 70 ccm trockenem Chlorbenzol und goß unter Rühren eine Lösung von 12 g (0,0469 Mol) Phenyl-(3'.4'-dimethyl-phenacyl)-sulfid in 70 ccm Chlorbenzol hinzu. Unter fortgesetzter Rührung wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang im Ölbad auf 100-110° erwärmt. Dann kühlte man ab und tropfte eine Mischung von 100 ccm Wasser und 50 ccm HCl conc. zu. Nach Zusatz von Chloroform zog man die sich sauber abtrennende, untere, organische Phase im Scheidetrichter ab, wusch sie einmal mit Wasser und einmal mit NaHCO₃-Lösung und dampfte i.V. auf 60 ccm ein. Das beim Abkühlen ausfallende

Produkt wurde abfiltriert und mit Petroläther ausgewaschen; 3,5 g gelbbraunen Pulvers. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden noch weitere 1,5 g gewonnen. Das Rohprodukt wurde dreimal (davon zweimal unter Zusatz von Tierkohle) aus Eisessig (60 ccm) umkristallisiert; man erhielt 4,2 g (37,5 % d.Th.) weißer, verfilzter, kurzer Nadeln vom F. 125-126°.

4,106 mg Substanz: 12,03 mg CO₂ ; 2,16 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ S (238,36)	Ber.: C 80,63 %	H 5,92 %
	Gef.: C 79,96 %	H 5,89 %

c) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthensulfon (IV):

0,8 g (3,36 mMol) des Thionaphthens wurden in 15 ccm Eisessig heiß gelöst, 2 ccm 30 prozent. H₂O₂-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf gab man weitere 8 ccm 30 prozent. H₂O₂-Lösung hinzu und erwärmte noch einmal 5 Minuten lang zum schwachen Sieden. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser geschüttet und die ausfallenden, gelben Flocken wurden abfiltriert.- Der Ansatz wurde wiederholt.- Die vereinigten Rohprodukte kristallisierte man aus Äthanol (50 ccm) unter Zusatz von Tierkohle um; es fielen 0,65 g (35,8 % d.Th.) gelber Blättchen vom F. 174-177°. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol (40 ccm) erhöhte den F. auf 176-177,5°.

4,187 mg Substanz: 10,99 mg CO₂ ; 2,00 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ O ₂ S (270,36)	Ber.: C 71,08 %	H 5,22 %
	Gef.: C 71,63 %	H 5,35 %

Zur optischen Messung wurde das offenbar noch nicht ganz saubere Sulfon in Benzol chromatographiert; das nach dem Abdunsten des Benzols zurückbleibende, weißgelbe Produkt wurde aus Äthanol kristallisiert. So ge-

wann man fast weiße Nadelchen vom F. 177,5-179,5°.

3.) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-
thionaphthen-sulfon:

a) 3.4-Dimethyl-phenyl-(3'.4'-dimethyl-phen=acyl)-sulfid:

13,8 g (0,1 Mol) 3.4-Dimethyl-thiophenol wurden in einer Mischung von 4 g (0,1 Mol) NaOH in 10 ccm Wasser und 60 ccm Methanol gelöst und eine Lösung von 18,2 g (0,1 Mol) 3.4-Dimethyl- ω -chlor-acetophenon in 50 ccm Methanol hinzugegeben. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden und goß es dann in Eiswasser. Die sofort kristallin ausfallende Substanz filtrierte man ab und kristallisierte sie aus Methanol (120 ccm) um; es fielen 25 g (89 % d. Th.) weißer Kristalle vom F. 74-75,5°.

b) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen (V):

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler suspendierte man 16,6 g (0,125 Mol) wasserfreies AlCl_3 in 50 ccm trockenem Chlorbenzol und goß unter Rühren eine Lösung von 14,2 g (0,05 Mol) 3.4-Dimethyl-phenyl-(3'.4'-dimethyl-phenacyl)-sulfid in 50 ccm Chlorbenzol hinzu. Unter fortgesetzter Rührung wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang im Ölbad auf 100-110° erwärmt. Dann kühlte man ab und tropfte eine Mischung von 100 ccm Wasser und 50 ccm HCl conc. zu. Nach Zusatz von Chloroform zog man die sich sauber abtrennende, untere, organische Phase im Scheidetrichter ab, wusch sie einmal mit Wasser und einmal mit NaHCO_3 -Lösung und dampfte i.V. auf 50 ccm ein. Das beim Abkühlen ausfallende Produkt wurde abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen; 3,7 g (27,9 % d.Th.) weißer Kristalle vom F. 186-191°. Beim Umkristallisieren

aus Eisessig fielen weiße, silberglänzende Schuppen vom F. 194,5-196°.

4,394 mg Substanz: 13,12 mg CO₂ ; 2,71 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₈ S (266,41)	Ber.: C 81,15 %	H 6,81 %
	Gef.: C 81,48 %	H 6,90 %

Beim Eindampfen der Chlorbenzol-Mutterlauge bis zur Trockne blieb ein braunes Harz zurück. Man nahm es in Aceton auf, kochte die Lösung zweimal mit Tierkohle auf und goß sie in Wasser ein. Eine cremefarbige Substanz fiel aus; 3,5 g vom F. 134-142°. Bei der Umkristallisation aus Eisessig (35 ccm) fielen 2,8 g, die einheitlich bei 142-144° schmolzen und deren Ke-tonreaktion mit m-Dinitrobenzol und Alkali negativ verlief; das Produkt wurde nicht weiter untersucht. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 5 Stdn. unter gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 125-130° konnte die Ausbeute an Produkt mit dem F. 194,5-196° nicht gesteigert werden; auch bei einem Ringschlußversuch mit Polyphosphorsäure (3 Stdn. lang bei 190°) betrug die Ausbeute nur 26 % d.Th.

c) 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen-sulfon (VI):

0,5 g (1,87 mmol) des Thionaphthens wurden in 25 ccm heißem Eisessig gelöst, 2 ccm 30 prozent. H₂O₂-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf gab man weitere 8 ccm 30 prozent. H₂O₂-Lösung hinzu und erwärmte noch einmal 5 Minuten lang zum schwachen Sieden. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser ließ man erkalten; die dabei ausfallenden, gelbe Substanz wurde abfiltriert und aus Isopropanol (70 ccm) umkristallisiert. Es fielen 0,23 g (41,2 % d.Th.) feiner, gelber Nadeln vom F. 256-257°.

4,600 mg Substanz: 12,22 mg CO₂ ; 2,58 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₂S (298,41) Ber.: C 72,45 % H 6,08 %
Gef.: C 72,50 % H 6,28 %

4.) 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon:

a) Phenyl-(4'-äthyl-phenacyl)-sulfid:

Zur Herstellung dieses Sulfids stellte man zunächst durch Acylierung von Äthylbenzol nach A. Klages und G. Lickroth³⁸⁾ p-Äthyl-acetophenon dar und bromierte es analog der Vorschrift von R. Möhlau³⁹⁾ für die Bromierung von Acetophenon mit Brom in Eisessig.-

8,6 g (0,078 Mol) Thiophenol wurden in einer Mischung von 3,12 g (0,078 Mol) NaOH in 10 ccm Wasser und 80 ccm Methanol gelöst und eine Lösung von 17,7 g (0,078 Mol) p-Äthyl- ω -brom-acetophenon in 80 ccm Methanol hinzugegeben. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden und goß es dann in Eiswasser. Ein braunes Öl schied sich ab, es wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit CaCl₂ getrocknet und der Äther abgedampft. 18,5 g (92,5 % d. Th.) eines braunen Öls blieben zurück. Da es nicht fest wurde, und auch aus einer konz. Lösung in Methanol nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde eine Probe von 0,5 g in 30 ccm abs. Äthanol gelöst und 10 ccm 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung⁴⁰⁾ zugegeben. Das ausfallende, braunrote Pulver wurde dreimal aus Äthanol und einmal aus Cyclohexan umkristallisiert; das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisierte in orangefarbenen Schuppen vom F. 139-141°.

4,405 mg Substanz: 0,493 ccm N₂ bei 25° und 765 Torr.

C₂₂H₂₀O₄N₄S (436,50) Ber.: N 12,83 %
Gef.: N 12,90 %

b) 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen (VII):

9 g (0,0351 Mol) Phenyl-(4'-äthyl-phen-acyl)-sulfid wurden in eine auf 70° abgekühlte Mischung von 80 ccm Phosphorsäure, d=1,7, und 140 g P₂O₅ gebracht und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. lang unter mech. Rührung auf 190° erwärmt. Dann goß man es in Wasser, ätherte das ausfallende, schleimige Produkt mit einer Äther-Tetrahydrofuran-Mischung (2:1) aus, wusch die ätherische Phase mit Sodalösung und trocknete sie mit CaCl₂. Das beim Abdampfen der Solventien zurückbleibende, flüssige Produkt wurde im Kugelrohr destilliert; bei 2,2 Torr und 200-210° gingen 6 g eines gelben Öles über, das beim Abkühlen erstarrte. Man kristallisierte aus Eisessig (20 ccm) um; es fielen 5 g (60 % d.Th.) gelber Kristalle vom F. 149-156°. Das Produkt ließ sich nur schwer von der hartnäckig anhaftenden, gelben Verunreinigung säubern; wiederholte Umkristallisationen aus Alkohol und Eisessig unter Zusatz von Tierkohle blieben ebenso erfolglos wie die Chromatographie in der üblichen Säule, 10 cm lang, Ø 3 cm, an Al₂O₃ (B r o c k m a n n) in Benzollösung. Schließlich löste man das noch verbliebene Produkt (1,8 g) in 80 ccm Benzin und chromatographierte erneut an Al₂O₃; die gelbe Lösung wurde dabei vollständig entfärbt. Bei der anschließenden, zweimaligen Kristallisation aus Benzin erhielt man 1,3 g weißer Schuppen vom F. 157-159°.

4,490 mg Substanz: 13,22 mg CO₂; 2,31 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ S (238,36)	Ber.: C 80,63 %	H 5,92 %
	Gef.: C 80,35 %	H 5,76 %

Beim Ringschluß mit AlCl₃ in Chlorbenzol betrug die Rohausbeute nur 14,7 % d.Th. Während der zweistündigen Dauer der Reaktion entwickelte sich fortwährend und trotz der starken HCl-Entwicklung deutlich wahrnehmbar H₂S.

c) 2-(4'-Äthyl-phenyl)-thionaphthen-sulfon (VIII):

1 g (4,2 mMol) des Thionaphthens wurden in 25 ccm heißem Eisessig gelöst, 2 ccm 30 prozent. H_2O_2 -Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf gab man weitere 8 ccm der 30 prozent. H_2O_2 -Lösung hinzu und erwärmte noch einmal 5 Minuten lang zum schwachen Sieden. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser ließ man das Reaktionsgemisch erkalten, die dabei ausfallenden, gelben Flocken wurden abfiltriert und aus Äthanol (20 ccm) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es fielen 0,75 g (66 % d.Th.) langer, schwachgelber Nadeln vom F. $126-128^{\circ}$. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol erhöhte den F. auf $127,5-129^{\circ}$.

4,419 mg Substanz: 11,50 mg CO_2 ; 2,07 mg H_2O .

$C_{16}H_{14}O_2S$ (270,36)	Ber.: C 71,08 %	H 5,22 %
	Gef.: C 71,02 %	H 5,24 %

5.) 6-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-thionaphthen-sulfon:

a) (3-Methoxy-phenyl)-(1-phenyl-2-oxo-n-propyl)-sulfid:

22,5 g (0,161 Mol) 3-Methoxy-thiophenol wurden in einer Mischung von 6,42 g (0,161 Mol) NaOH in 10 ccm Wasser und 150 ccm Methanol gelöst und eine Lösung von 34,2 g (0,161 Mol) 1-Phenyl-1-brom-aceton ⁶⁾ in 150 ccm Methanol hinzugegeben. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden und goß es dann in Eiswasser. Das ausfallende, ölige Produkt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit verd. Natronlauge und einmal mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und eingedampft. Dabei blieben 37 g (84,6 % d.Th.) eines braunen Öls zurück.

b) 6-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-thionaphthen (IX):

12 g (0,0442 Mol) (3-Methoxy-phenyl)-(1-phenyl-2-oxo-n-propyl)-sulfid wurden in eine auf 70° abgekühlte Mischung von 80 ccm Phosphorsäure, $d=1,7$, und 140 g P_2O_5 gebracht und das Reaktionsgemisch 35 Minuten lang unter mech.Rührung auf 100° erwärmt. Dann goß man es in Wasser, ätherte das halbfeste Produkt aus, wusch die ätherische Lösung zweimal mit Natronlauge und einmal mit Wasser und trocknete sie mit $CaCl_2$. Das beim Abdampfen des Äthers zurückbleibende, flüssige Produkt wurde im Kugelrohr destilliert; bei 2,2 Torr und 175-195° gingen 6,6 g hellgelben Öles über; es erstarrte beim Erkalten. Man kristallisierte aus Benzin (200 ccm) unter Zusatz von Tierkohle um; es fielen 2,7 g eines schneeweißen Produktes vom F. 101-105°. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf 100 ccm wurden weitere 0,7 g gewonnen, bei noch stärkerem Einengen lieferte die Mutterlauge kein brauchbares Produkt mehr. Ausbeute: 3,4 g (30,4 % d.Th.).- Bei nochmaliger Kristallisation aus Benzin fielen lange, weiße Nadeln vom F. 104,5-106°.

4,392 mg Substanz: 12,18 mg CO_2 ; 2,11 mg H_2O .

$C_{16}H_{14}OS$ (254,36)	Ber.: C 75,55 %	H 5,55 %
	Gef.: C 75,68 %	H 5,38 %

c) 6-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-thionaphthen-sulfon (X):

0,7 g (2,76 mMol) des Thionaphthens wurden in 15 ccm heißem Eisessig gelöst, 2 ccm 30 prozent. H_2O_2 -Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf gab man weitere 8 ccm 30 prozent. H_2O_2 -Lösung hinzu und erwärmte noch einmal 5 Minuten lang zum schwachen Sieden. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser ließ man das Reak-

tionsgemisch erkalten, die dabei ausfallende, gelbe Substanz wurde abfiltriert und i.V. getrocknet.- Der Ansatz wurde wiederholt.- Die vereinigten Rohprodukte kristallisierte man aus Äthanol (60 ccm) unter Zusatz von Tierkohle um; es fielen 0,85 g (53,9 % d.Th.) schwach gelber, feiner Nadeln vom F. 176-178,5°. Man kristallisierte noch einmal aus Eisessig (10 ccm) und zum dritten Male aus Isopropanol (60 ccm) um; das Endprodukt hatte einen F. von 177-178,5°.

4,363 mg Substanz; 10,75 mg CO₂ ; 1,88 mg H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₃ S (286,36)	Ber.: C 67,11 %	H 4,93 %
	Gef.: C 67,24 %	H 4,82 %

Nach unveröffentlichten Versuchen von Frl. Dr. G. V o l z gelingt ein Ringschluß mit C₆H₅-S-CH(C₆H₅)-CO-CH₃ unter diesen Bedingungen nicht mit brauchbarer Ausbeute.

6.) 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen-sulfon:

a) (2-Cumaronyl)-phenylthiomethyl-keton:

7,7 g (0,07 Mol) Thiophenol wurden in einer Mischung von 2,8 g (0,07 Mol) NaOH in 5 ccm Wasser und 70 ccm Methanol gelöst und eine Lösung von 16,7 g (0,07 Mol) ω-Brom-2-acetyl-cumaron in 100 ccm Methanol hinzugegeben. Man erhitze das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden und goß es dann in Eiswasser. Das ausfallende, tiefrote Öl wurde ausgeäthert (dreimal; 150 ccm, 100 ccm, 100 ccm), die ätherische Lösung getrocknet, auf 200 ccm eingedampft und an Al₂O₃ (B r o c k m a n n) chromatographiert. Die rote Lösung wurde dabei hellgelb, beim Abdunsten des restlichen Äthers blieben 16,3 g (87 % d.Th.) eines hellgelben Öles zurück, das aus Äthanol nicht zur Kristallisation zu bringen war. Zur Darstellung des 2.4-

Dinitro-phenylhydrazons löste man 0,37 g (1,87 mMol) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in einer Mischung von 60 ccm Äthanol und 2 ccm HCl conc. und gab 0,5 g (1,87 mMol) des Öles zu; sofort fiel ein orangefarbener Niederschlag. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 1 Stde. lang zum Sieden und filtrierte ab. Nach zweimaliger Kristallisation aus Benzol (30 ccm, 20 ccm) fielen orangerote Nadeln vom F. 200-202°.

4,107 mg Substanz: 8,91 mg CO₂; 1,24 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₅N₄S (448,47) Ber.: C 58,92 % H 3,60 %
Gef.: C 59,20 % H 3,38 %

b) 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen (XI) :

7 g (0,0261 Mol) (2-Cumaronyl)-phenylthio-methyl-ke-ton wurden in eine auf 70° abgekühlte Mischung von 60 ccm Phosphorsäure, d=1,7, und 105 g P₂O₅ gebracht und das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stdn. lang unter mech. Rührung auf 190° erwärmt. Dann goß man es in Wasser, ätherte die ausfallenden, schwarzen Flocken mit einem Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch (2:1, zweimal, 200 ccm, 150 ccm) aus, wusch die organische Phase einmal mit 2n-Natronlauge und einmal mit Wasser und trocknete sie mit CaCl₂. - Der Ansatz wurde wiederholt und die Produkte gemeinsam aufgearbeitet. - Das beim Abdampfen der Solventien zurückbleibende, halbfeste, braune Produkt wurde mit 50 ccm Cyclohexan digeriert, dabei blieben 3,2 g eines hellbraunen, von 150-190° schmelzenden Pulvers zurück. Bei der Umkristallisation aus Cyclohexan (220 ccm) fielen 1,7 g, bei 150-190° schmelzend, wieder aus. - Die Cyclohexan-Mutterlauge und das Filtrat vom Digerieren wurden vereinigt, auf 50 ccm eingedampft und an Al₂O₃ (B r o c k m a n n) chromatographiert.

Beim Eindampfen der Lösung blieb ein braunes Öl zurück, aus dem durch erneutes Digerieren mit Cyclohexan (30 ccm) 0,3 g eines gelbweißen Pulvers vom F. 198-201° gewonnen wurden.- Die 1,7 g löste man in 50 ccm Benzol und chromatographierte an Al_2O_3 ; nach Elution mit 80 ccm Benzol wurde die noch immer tiefrot gefärbte Lösung auf 15 ccm eingedampft. Dabei fielen 1,3 g glänzender, rosaroter Schuppen vom F. 200-202° aus, durch nochmalige Kristallisation aus 15 ccm Benzol wurde der F. auf 201-202° erhöht (0,9 g). Man ließ die Benzol-Mutterlaugen eindunsten und kristallisierte den Rückstand zusammen mit den 0,3 g des aus Cyclohexan isolierten Produktes aus Eisessig um; dabei fielen 1,1 g schwach rosa Schuppen vom F. 201-202°. Gesamtausbeute: 2 g (15,3 % d.Th.). - Eine Analysenprobe wurde noch einmal aus Eisessig umkristallisiert, weiße Schuppen vom F. 201-202,5°.

4,626 mg Substanz: 12,91 mg CO_2 ; 1,60 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{OS}$ (250,33)	Ber.: C 76,77 %	H 4,03 %
	Gef.: C 76,16 %	H 3,87 %

Zur optischen Messung wurden 0,5 g der offenbar noch nicht ganz sauberen Substanz in 60 ccm einer Cyclohexan-Benzol-Mischung (2:1) gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert; das beim Abdunsten der Solventien zurückbleibende, weiße Produkt wurde aus Äthanol (80 ccm) umkristallisiert. So gewann man weiße, silberglänzende Schuppen vom F. 201-202,5°.

c) 2-(2'-Cumaronyl)-thionaphthen-sulfon (XII):

0,5 g (2 mMol) des Thionaphthens wurden in 25 ccm heißem Eisessig gelöst, 0,59 ccm (2,6 mMol) 30 prozent. H_2O_2 -Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt. Dann goß man es in Wasser, filtrierte das nach Zusatz von Kochsalz ausflockende, braune Produkt

ab und trocknete es i.V.; 0,4 g. Man löste es in 20 ccm abs. Benzol und chromatographierte an Al_2O_3 (B r o c k m a n n); beim Eluieren mit abs. Benzol blieb eine braune Verunreinigung am Kopf der Säule adsorbiert. Nach dem Abdunsten des Benzols blieben 0,2 g (35,4 % d.Th.) hellgelbes Pulver vom F. 179-182° zurück. - Der Ansatz wurde verdoppelt und mit der gleichen Ausbeute wiederholt. Die vereinigten Produkte (0,6 g) kristallisierte man aus Äthanol (40 ccm) um; es fielen 0,5 g hellgelber, feiner Nadeln vom F. 182-186°. Bei nochmaliger Kristallisation aus Äthanol änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. -

4,309 mg Substanz: 10,77 mg CO_2 ; 1,55 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ (282,33)	Ber.: C 68,07 %	H 3,57 %
	Gef.: C 68,21 %	H 4,03 %

7.) p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol-disulfon:

a) ω,ω' -Dibrom-p-diacetyl-benzol ⁸⁾:

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst nach A. K l a g e s und G. L i c k r o t h ³⁸⁾ hergestelltes p-Äthyl-acetophenon nach R. R i e m s c h n e i d e r ⁷⁾ zum p-Diacetyl-benzol oxydiert.

13 g (0,0803 Mol) p-Diacetyl-benzol wurden in 150 ccm Eisessig in der Kälte gelöst und unter Umschwenken 26,5 g (0,1606 Mol) Brom zugegeben. Nach 1 Stde. hatte die Reaktion noch nicht eingesetzt, das Reaktionsgemisch wurde daher vorsichtig auf 45° erwärmt. Dabei trat plötzliche Entfärbung, Erwärmung und Bromwasserstoffentwicklung auf. Man goß sofort in Wasser ein und filtrierte das ausfallende, schneeweiße Produkt ab; nach Trocknen i.V. 22 g. Beim Umkristallisieren aus Benzol (150 ccm) fielen 14,2 g (55,5 % d.Th.) weißer Kristalle vom F. 165-171°. Eine Analysenprobe

wurde noch dreimal aus Benzol umkristallisiert, dabei änderte sich das Schmelzverhalten nicht. (Literatur: F. 173° 8)).

b) ω, ω' -Di-(phenylthio)-p-diacetyl-benzol:

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 9,1 g (0,0824 Mol) Thiophenol in 50 ccm Äthanol (96 %) gelöst und 1,9 g (0,0824 Mol) Natrium zugegeben; das Natrium löste sich unter Erwärmung und Wasserstoffentwicklung. Man verdünnte die Lösung mit 250 ccm Äthanol, gab 13,2 g (0,0824 Mol) ω, ω' -Dibrom-p-diacetyl-benzol zu und erwärmte das sich tiefrot färbende Reaktionsgemisch 1 Stde. lang zum Sieden. Beim Abkühlen kristallisierten 12 g ziegelroter Substanz vom F. 130-135° aus; durch Einengen der Mutterlauge gewann man weitere 2,0 g vom gleichen F. Gesamtausbeute: 14,0 g (90 % d.Th.).

c) p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol (XIII):

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler suspendierte man 19,4 g (0,146 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ in 250 ccm trockenem Chlorbenzol und goß unter Rühren eine Lösung von 11 g (0,0292 Mol) ω, ω' -Di-(phenylthio)-p-diacetyl-benzol in 50 ccm Chlorbenzol hinzu. Unter fortgesetzter Rührung wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang im Ölbad auf 110° erwärmt. Dann kühlte man ab und tropfte eine Mischung von 100 ccm Wasser und 50 ccm HCl conc. zu. Das ausfallende, gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser und Methanol nachgewaschen und getrocknet; 4,8 g, bei 345-350° schmelzend.- Im Filtrat ließ sich die organische Phase gut abtrennen, sie wurde mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und auf 30 ccm eingedampft. Das dabei ausfallende Produkt filtrierte man ab und wusch es mit Petroläther nach, so gewann man weitere 1,5 g Substanz, von 330-350° schmelzend. Rohausbeute: 6,3 g

(63 % d.Th.). 4 g des Rohproduktes wurden in Portionen zu 1 g aus einem Porzellanschiffchen in einem Reagenzglas mit abgesprengtem Boden bei etwa 400° im Bombenrohr i.V. (Wasserstrahlpumpe) sublimiert. Das Bombenrohr befand sich an der erhitzten Stelle in einem Blechmantel und war mit Asbestpapier umwickelt. Man erhielt 2 g gelbweißer Substanz vom F. $372-376^{\circ}$. Zur Analyse und zur optischen Messung kristallisierte man 0,5 g des sublimierten Produktes aus Dimethylformamid (150 ccm) unter Zusatz von Tierkohle um; es fielen weiße Schuppen vom F. $376-380^{\circ}$ (ohne Zersetzung). Nochmalige Kristallisation aus Dimethylformamid änderte den F. nicht mehr.

4,281 mg Substanz: 12,10 mg CO_2 ; 1,61 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (342,48)	Ber.: C 77,16 %	H 4,12 %
	Gef.: C 77,13 %	H 4,21 %

d) p-Di-(2-thionaphthyl)-benzol-disulfon (XIV):

Man löste 0,5 g (1,46 mmol) des Thionaphthens in 25 ccm heißem Nitrobenzol und ließ die Lösung etwas abkühlen; dabei entstand ein Kristallbrei. Bei der Zugabe von 1,13 ccm (0,58 g ; 7,6 mmol) Peressigsäure ⁺⁾ unter Umschwenken ging alles in Lösung; unmittelbar darauf fiel jedoch wieder ein Niederschlag aus. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 15 Minuten lang zur ganz schwachen Bläschenbildung, ließ es erkalten und gab 50 ccm Methanol hinzu. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen; nach dem Trocknen an der Luft blieben 0,35 g gelbes Pulver. Bei der Umkristallisation aus Dimethylformamid (40 ccm) unter Zusatz von Kohle fielen 0,2 g (33,7 %

+) Die zu den Oxydationen verwendete Peressigsäure enthielt 51,2 g CH_3COOOH / 100 ccm.

d.Th.) eines gelben Pulvers vom F. 406-410° (Zers.; schon bei 350° beginnende Schwarzfärbung). Wiederholte Kristallisation aus Dimethylformamid änderte das Schmelzverhalten nicht mehr.

4,430 mg Substanz: 10,56 mg CO₂ ; 1,44 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₄S₂ (406,48) Ber.: C 65,01 % H 3,47 %
Gef.: C 65,05 % H 3,64 %

B) Versuche, das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3';
3.2-thiophen aus 2-Phenyl-thionaphthenen herzu-
stellen.

1.) Versuche zur direkten Schwefelung von 2-Phenyl-
thionaphthenen mit S₂Cl₂ oder SCl₂ und Friedel-
Crafts-Katalysatoren:

Die direkte Schwefelung von 2-Phenyl-thionaphthen wurde mit dem von Venkataraman⁸⁾ beschriebenen Komplex aus AlCl₃ und S₂Cl₂ versucht, indem man die Komponenten unter Eiskühlung in Tetrachlorkohlenstoff zusammengab und dann 4 Stdn. lang unter mech. Rührung bei Raumtemperatur reagieren ließ. Aus dem dabei entstehenden, braunen Harz war jedoch kein definiertes Produkt zu isolieren. Bei der Wiederholung der Reaktion mit 2-(3'.4'-Dimethyl-phenyl)-5.6-dimethyl-thionaphthen (VI) entstand ebenfalls ein solches Harz. Ein weiterer Versuch wurde mit äquimolekularen Mengen 2-Phenyl-thionaphthen und SCl₂ in Schwefelkohlenstoff gemacht; zur Reaktion des SCl₂ mit dem 3-ständigen, heterocyclischen Wasserstoff gab man zunächst nur SnCl₄ und erst nach der ersten Hälfte der Reaktionszeit AlCl₃ hinzu. Auch dieser Ansatz führte zu einem unergiebigem, braunen Harz.

2.) Herstellung von 2-Phenyl-thionaphthen-3-sulfochlorid und Ringschlußversuche mit AlCl_3

a) 2-Phenyl-thionaphthen-3-sulfonsäure und ihr K-Salz:

5 g (0,0238 Mol) 2-Phenyl-thionaphthen wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und unter mech. Rührung und Eiskühlung 6,7 ccm (12 g ; 0,105 Mol) Chlorsulfonsäure zugegeben. Nach 20 Minuten Rührens im Eisbad dekantierte man das Chloroform von einem sich am Boden des Kolbens sammelnden, braunen Öl ab und goß das Öl in eine Porzellanschale; nach dem Abdunsten des Chloroformrestes erstarrte es zu einer halbfesten Masse.- Dieser Ansatz wurde noch fünfmal wiederholt und die gesammelten Rohprodukte aus Eisessig (300 ccm) umkristallisiert; es fielen 21,5 g (52 % d.Th.) eines grauweißen, lockeren Produktes vom F. 199-201°. - Zur Überführung in das Kaliumsalz wurden 26 g (0,0895 Mol) der Säure in 300 ccm Äthanol gelöst und eine Lösung von 5 g (0,0895 Mol) KOH in 100 ccm Äthanol unter Rühren in kleinen Anteilen zugegeben; sofort fielen dicke Flocken des Salzes aus. Zum Schluß der Zugabe prüfte man ständig den p_H -Wert des Gemisches; als er den Wert 3 erreicht hatte, wurden die letzten ccm der KOH-Lösung verworfen. Man nutschte das Salz scharf ab und ließ es in einer großen Porzellanschale über Nacht bei 100° im Trockenschrank stehen. Die dabei entstehenden Brocken wurden im Porzellanmörser fein gepulvert und das weiße Pulver noch einmal bei 100° getrocknet; 24,5 g (83,5 % d.Th.).

b) 2-Phenyl-thionaphthen-3-sulfochlorid:

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 24,5 g (0,075 Mol) des trockenen Kaliumsalzes und 18 g (0,086 Mol) PCl_5 in 50 ccm Chlorbenzol suspendiert; dabei begann sofort die Reaktion. Man erwärmte unter Rühren 1 Stde. lang auf 120°,

filtrierte heiß vom Ungelösten ab, wusch den Rückstand einmal mit 30 ccm heißem Chlorbenzol und dampfte die vereinigten Filtrate ein. Der feste Rückstand wurde aus Chloroform (120 ccm) unter Zusatz von Kohle umkristallisiert; dabei fielen 10,5 g schwachgelber Nadeln vom F. 149-155°. Man engte die Mutterlauge auf 35 ccm ein, kristallisierte das dabei ausfallende Produkt aus Chlorbenzol (30 ccm) um und gewann weitere 0,9 g vom F. 151,5-156°. Gesamtausbeute: 11,4 g (49,5 % d.Th.). - Eine Analysenprobe wurde noch zweimal aus Chlorbenzol umkristallisiert; dabei stieg der F. auf 155-157°.

4,404 mg Substanz: 8,77 mg CO₂ ; 1,15 mg H₂O.

C₁₄H₉O₂ClS₂ (308,81) Ber.: C 54,45 % H 2,94 %
Gef.: C 54,34 % H 2,92 %

Alle Versuche, aus dem Chlorid das 4.5:4'.5'-Dibenzo-thiopheno-2'.3':3.2-thiophen-monosulfon herzustellen, schlugen fehl. Nahm man wenig AlCl₃ (1,1 bis 1,3 mal molare Menge), so erhielt man das Ausgangsprodukt zurück, selbst wenn man die Reaktion in homogener Nitrobenzol-Phase bei 120° ausführte. Erhöhte man die AlCl₃ Menge (2,5-fache molare Menge und mehr), so erhielt man ein in allen Lösungsmitteln, selbst in Tetrahydrofuran und Chloroform, völlig unlösliches, braunes, organisches Pulver. Offenbar war durch intermolekulare Reaktion ein hochmolekulares Produkt entstanden.

- 3.) Darstellung von 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure und ihres Äthylesters; Versuche, die Säure zu decarboxylieren und sie oder ihren Ester zu reduzieren:

- a) Darstellung von 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure:

- α) 2-(2'-Nitro-benzyl-thio)-phenyl-glyoxylsäure:

51,3 g (0,182 Mol) Thionaphthenchinon-2-[4-dimethylamino-anil] wurden in einem Mörser mit 80 ccm 15 prozent. Salzsäure verrieben, das Thionaphthenchinon scharf abgenutscht und dreimal mit Wasser nachgewaschen. Man suspendierte es in einer Lösung von 14,6 g (0,364 Mol) NaOH in 100 ccm Wasser + 100 ccm Methanol. Nach einigen Minuten des Rührens war alles klar gelöst. Man gab eine Lösung von 31,1 g (0,182 Mol) o-Nitro-benzylchlorid in 80 ccm Methanol zu, ließ das Reaktionsgemisch 15 Minuten lang stehen, verdünnte es mit Wasser auf das doppelte Volumen und säuerte es nach der Abfiltration einer geringen Trübung an. Beim Stehen über Nacht setzte sich die Glyoxylsäure als schwarzes Öl am Boden des Gefäßes ab. Das überstehende Wasser wurde abdekantiert, das Produkt in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und in einen 1 l-Kolben überführt. Beim Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffes i.V. blieben 52 g (90 % d.Th.) eines zähen Öles zurück.

- β) 2-(2'-Nitro-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3):

52 g (0,164 Mol) der rohen 2-(2'-Nitrobenzyl-mercapto)-phenyl-glyoxylsäure wurden mit 300 ccm Essigsäureanhydrid und 8 ccm Piperidin 10 Stdn. lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man goß das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser und zerstörte das Essigsäureanhydrid durch 10 Minuten langes Sieden; dabei fielen braune Brocken aus. Sie wurden in heißer Soda-

lösung gelöst, die Lösung mit Tierkohle aufgeköcht und heiß filtriert. Beim Ansäuern des erkalteten Filtrats fielen gelbe Flocken, sie wurden abgenutscht, zunächst auf Ton und dann im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Ausbeute: 41 g (83,8 % d.Th.) bei 212-226° schmelzend. Nach zweimaligem Umkristallisieren einer Analysenprobe aus Eisessig-Wasser (2:1) und aus Äthanol erhielt man dicke, gelbe Nadeln vom F. 218-230°. (Braunfärbung, keine Gasentwicklung).

4,011 mg Substanz: 0,163 ccm N₂ bei 22°/753 Torr.

C₁₅H₉O₄NS (299,32)

Ber.: N 4,68 %

Gef.: N 4,66 %

b) Decarboxylierungsversuche:

a) Mit Chinolin und Kupferpulver:

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 3,6 g (0,012 Mol) der Säure in 30 ccm Chinolin gelöst, 0,6 g Kupferpulver hinzugegeben und das Reaktionsgemisch unter mech. Rühren langsam im Ölbad erhitzt. Bei 155° begann die Gasentwicklung; daraufhin hielt man die Temperatur 15 Minuten lang zwischen 150 und 155°. Das aus der Kühleröffnung austretende Gas färbte sich intensiv braun und erwies sich auch durch seinen Geruch deutlich als nitroses Gas.- Nach beendeter Gasentwicklung goß man das Reaktionsgemisch in Salzsäure, filtrierte das ausfallende Produkt ab und erwärmte es in Soda-lösung; dabei schien sich fast nichts zu lösen. Bei der Umkristallisation des Rückstandes aus Eisessig fielen 2,6 g fast weißer Nadelchen vom F. 213-214°; nochmalige Kristallisation aus Eisessig änderte den F. nicht mehr.- Das Produkt enthielt Schwefel, keinen Stickstoff und gab kein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon.

B) Decarboxylierungsversuch mit dem Kaliumsalz der Säure in Glykol:

2 g (6,7 mMol) der Säure wurden in Äthanol gelöst und eine Lösung von 0,47 g (8,4 mMol) KOH in Äthanol zugegeben; beim Stehen über Nacht kristallisierte das Kaliumsalz in langen Nadeln aus. Nach dem Trocknen im Trockenschrank erhitzte man es mit 50 ccm Glykol 20 Minuten lang am Rückfluß zum Sieden. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser trat sofort intensiver Geruch nach nitrosen Gasen auf; die ausfallenden, weißen Flocken wurden abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Es fielen 1,2 g weißer Nadelchen vom F. 213-214°, identisch mit obigem Produkt.- IR-Absorption in KBr zeigte eine starke $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei $5,75\mu$.-

Beim Kochen einer Probe mit alkoholischer Natronlauge entstand eine klare Lösung, die auch beim Verdünnen mit viel Wasser klar blieb. Beim Ansäuern fielen wieder dichte, weiße Flocken.

4,270 mg Substanz: 11,18 mg CO_2 ; 1,21 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (252,30)	Ber.: C 71,41 %	H 3,20 %
	Gef.: C 71,45 %	H 3,17 %

c) Reduktionsversuch:

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 10 g (0,0335 Mol) der Säure in 200 ccm heißem Eisessig gelöst, eine Lösung von 74 g (0,33 Mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm conc. Salzsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch unter mech. Rührung 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt; nach 10 Minuten begann ein weißer Niederschlag auszufallen. Nach dem Erkalten filtrierte man ihn ab und digerierte ihn mit 4n-Natronlauge; dabei wurde er gelb, löste sich jedoch nicht. Das abfiltrierte und getrocknete Produkt erwies sich als in verd. Salzsäure nahezu unlös-

lich, ein Diazotierungs- und Kupplungs-Versuch verlief negativ. In heißem Wasser löste sich die Substanz etwas; aus dieser Lösung fielen bei Zugabe von Salzsäure weiße Flocken aus. Daraufhin suspendierte man die Gesamtmenge in heißem Wasser, gab Salzsäure zu und erhitzte 5 Minuten lang zum Sieden. Das resultierende, weiße Produkt wurde aus n-Butanol umkristallisiert; dabei fiel eine schwach rosa gefärbte Substanz aus, die bei 232° zu sintern begann und bei $238-239^{\circ}$ schmolz. Nochmalige Kristallisation aus Butanol änderte das Schmelzverhalten nicht. In Lauge und Sodalösung färbte sich das Produkt wieder schwach gelb, war aber völlig unlöslich. Alle diese Eigenschaften ließen sich noch am ehesten mit dem 2-(2'-Amino-phenyl)-thionaphthen-3-carbonsäure-lactam in Einklang bringen. Zur Analyse wurde die Substanz noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert; sie begann bei $237-238^{\circ}$ zu sintern und schmolz bei $242-244^{\circ}$. Sie enthielt Stickstoff.

4,459 mg Substanz: 11,13 mg CO_2 ; 1,37 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ONS}$ (251,32)	Ber.: C 71,69 %	H 3,61 %
	Gef.: C 67,51 %	H 3,41 %

Die berechneten Werte für die 2-(2'-Amino-phenyl)-thionaphthen-carbonsäure-(3) sind: C 66,89 %, H 4,12 %. Da es sich trotz der schlechten Löslichkeit vielleicht doch um diese Säure handeln konnte, wurden 0,5 g des Produktes mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt und das ausfallende Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Dabei fielen weiße, verfilzte Nadelchen aus, die bei 208° zu sintern begannen und bei $210-212^{\circ}$ schmolzen. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol änderte das Schmelzverhalten nicht.

4,541 mg Substanz: 11,11 mg CO₂ ; 1,35 mg H₂O.

C₁₇H₁₃O₃NS (311,37) Ber.: C 65,58 % H 4,21 %
Gef.: C 66,77 % H 3,33 %

d) Darstellung von 2-(2'-Nitro-phenyl)-thio-
naphthen-3-carbonsäure-äthylester und
Versuch, ihn zu reduzieren:

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rück-
flußkühler und Gaseinleitungsrohr wurden 150 ccm abs.
Äthanol bei Raumtemperatur mit trockenem HCl gesät-
tigt, 25 g (0,0835 Mol) der Säure zugegeben und das
Reaktionsgemisch 4 Stdn. lang unter kontinuierlichem
Einleiten eines schwachen HCl-Stromes zum Sieden er-
hitzt. Nach 1 1/2 Stdn. war eine klare Lösung ent-
standen. Nach dem Erkalten filtrierte man die ausge-
fallenen, gelben Kristalle ab und löste sie in Äther.
Das Filtrat wurde auf 50 ccm eingedampft, in Wasser
eingegossen und ausgeäthert. Die vereinten, ätheri-
schen Lösungen wusch man zweimal mit verd.Natronlauge
und zweimal mit Wasser; nach dem Trocknen mit CaCl₂
wurde der Äther abgedampft. Bei der Kristallisation
des gelben Rückstandes aus Äthanol (75 ccm) fielen
20 g (72,3 % d.Th.) dicker, gelber Nadeln, die bei
107° zu sintern begannen und bei 114-115° schmolzen.
Eine Analysenprobe wurde noch zweimal aus Äthanol um-
kristallisiert, dann schmolz sie bei 113,5-115°.

4,547 mg Substanz: 10,40 mg CO₂ ; 1,62 mg H₂O.

C₁₇H₁₃O₄NS (327,37) Ber.: C 62,37 % H 4,00 %
Gef.: C 62,42 % H 3,99 %

3 g (9,2 mMol) des Esters wurden in 80 ccm Äther ge-
löst und eine mit HCl gesättigte Lösung von 12,5 g
(0,0552 Mol) SnCl₂ · 2 H₂O in 60 ccm Äther zugegeben.
Nach ca. 5 Minuten begann das Reaktionsgemisch zu
sieden und wurde 1/2 Stde. lang im Wasserbad gekühlt.

Man ließ es 24 Stdn. lang stehen und filtrierte das ausgefallene, weiße Doppelsalz ab; 2,9 g (68,5 % d. Th.). 2 g des Doppelsalzes wurden in einer 1 l-Schliff-Flasche in 100 ccm Äthanol suspendiert, eine Handvoll Glaskugeln (Durchmesser ca. 3-4 mm) zugegeben, H_2S eingeleitet und die Flasche 2 Stdn. lang maschinell geschüttelt. Man leitete erneut H_2S ein und schüttelte eine weitere Stunde, dann filtrierte man das ausgefallene SnS_2 ab, kochte es noch einmal mit Äthanol auf, filtrierte erneut und dampfte die vereinigten Filtrate i.V. auf 30 ccm ein. Beim Versetzen mit Wasser fielen weiße Flocken, sie wurden abfiltriert und i.V. getrocknet. Ausbeute: 0,35 g (27,2 % d. Th.). Eine Probe des Produktes wurde in verd. Salzsäure suspendiert (keine Löslichkeit) und zu diazotieren versucht; beim Eingießen in eine alkalische β -Naphthollösung entstand kein Farbstoff. Zusatz von Eisessig als Lösungsvermittler blieb wirkungslos.

C) Darstellung von [Thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyden.

1.) N-Methyl-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd:

a) N-Methyl-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol] (XV) ²⁰⁾;

1 g (5,2 mMol) 3-Acetoxy-thionaphthen und 1,27 g (0,0104 Mol) α -Methyl- α -phenyl-hydrazin wurden in einem Reagenzglas in 7 ccm Eisessig gelöst und 1 Minute lang zum Sieden erhitzt; dabei färbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot. Beim Abkühlen fielen dicke, plattenförmige Kristalle aus. - 5 einzelne Ansätze

(5 g 3-Acetoxy-thionaphthen; 0,026 Mol) wurden so durchgeführt und die Produkte gemeinsam aufgearbeitet. Die abfiltrierten und mit eiskaltem Alkohol ausgewaschenen Kristalle waren leicht rot gefärbt, 2,1 g (34 % d.Th.) vom F. 172-176°. Die rote Färbung haf-tete hartnäckig; erst nach dreimaligem Umkristallisie-ren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhielt man 1,65 g eines weißen Produktes vom F. 175-177° (Literatur-F. : 172-174°).- Bei größeren Ansätzen sanken die Ausbeuten rapide ab. Erwärmte man das Re-aktionsgemisch 1/2 bis 1 Stde. auf siedendem Wasser-bad, so färbte es sich schwarzrot und beim Abkühlen fiel nur sehr wenig eines schwarzroten, schlecht fil-trierbaren Produktes aus. Selbst als man die Reaktion unter Stickstoff durchführte, erhielt man bei einem Ansatz von 5 g 3-Acetoxy-thionaphthen nur 1,1 g (17,9 % d.Th.) Rohprodukt.

b) N-Methyl- [thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-
1'.1'-dioxyd (XVI):

0,7 g (2,95 mMol) des Indols wurden in 15 ccm heißem Eisessig gelöst, 0,8 ccm (0,24 g H₂O₂ ; 3,54 mMol) 30 prozent. H₂O₂-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt. Beim Abkühlen (sofortiges Abkühlen mit Was-ser nach Beendigung der Reaktion) fielen aus der tief-braunen Lösung hellgelbe Nadeln aus. Sie wurden ab-filtriert, mit sehr wenig Eisessig gewaschen und aus Eisessig (50 ccm) unter Zusatz von Tierkohle umkri-stallisiert. Dabei fielen 0,82 g (35,7 % d.Th.) schwachgelber Nadeln vom F. 310-311°. Nochmalige Kri-stallisation aus Eisessig erhöhte den F. auf 310-312°.

4,675 mg Substanz: 11,40 mg CO₂ ; 1,71 mg H₂O.

C₁₅H₁₁O₂NS (269,33) Ber.: C 66,89 % H 4,12 %
Gef.: C 66,55 % H 4,09 %

2.) 4.5-Benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-
1'.1'-dioxyd:

a) 4.5-Benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol] (XVII):

4,56 g (0,0288 Mol) β -Naphthyl-hydrazin und 4,32 g (0,0288 Mol) 3-Oxy-thionaphthen wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stdn. lang unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten aus der dunkelroten Lösung rote Kristalle; nach 3-stdg. Stehen filtrierte man sie ab und wusch mit wenig Eisessig nach; dabei wurden sie merklich weißer. Das Rohprodukt (4,6 g; 58,4 % d.Th.) schmolz bei 189-191°; es wurde aus Eisessig (50 ccm) umkristallisiert. Dabei fielen 3,2 g sehr schwach rosa gefärbter, schimmernder Blättchen vom F. 190,5-191,5°. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden weitere 0,65 g des Produktes gewonnen. - Eine Analysenprobe kristallisierte man nochmals aus Eisessig um, dabei fielen völlig weiße Kristalle vom F. 190,5-191,5°.

4,284 mg Substanz: 12,47 mg CO₂ ; 1,64 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₁ NS (273,36)	Ber.: C 79,09 %	H 4,06 %
	Gef.: C 79,46 %	H 4,28 %

b) N-Acetyl-4.5-benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol].

2,95 g (0,0108 Mol) des Indols wurden mit 0,8 g Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man goß das Reaktionsgemisch in Eiswasser und filtrierte nach mehrstündigem Stehen unter gelegentlichem Rühren das gelbweiße, feste Produkt ab. Beim Umkristallisieren aus Eisessig (25 ccm) fielen 1,95 g (57,2 % d.Th.) gelber Nadeln vom F. 156-160°. -

Eine Analysenprobe wurde nochmals aus Eisessig umkristallisiert, dabei stieg der F. auf $162-163^{\circ}$.

4,606 mg Substanz: 12,94 mg CO_2 ; 1,81 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ONS}$ (315,40) Ber.: C 76,16 % H 4,16 %

Gef.: C 76,67 % H 4,40 %

c) 4.5-Benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd (XVIII):

0,7 g (2,22 mMol) des N-Acetyl-indols wurden in 30 ccm heißem Eisessig gelöst, bei 70° 0,79 ccm Peressigsäure (0,404 g; 5,32 mMol) zugegeben und das sich tiefbraun färbende Reaktionsgemisch 1 Stde. lang unter öfterem Umschwenken im Wasserbad auf 70° erwärmt. Dabei fielen braune Nadeln aus. Man goß in Eiswasser ein, filtrierte die ausfallenden, gelbbraunen Flocken ab und trocknete sie i.V. Das teilweise entacetylierte Rohprodukt (0,7 g) wurde aus Eisessig (40 ccm) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; es fielen 0,4 g (52,8 % d.Th.) braungelber Nadeln, die bei $235-245^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen.

2,3 g (6,62 mMol) des Oxydationsproduktes wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran gelöst, 2,5 g KOH in 100 ccm Äthanol zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Dann goß man es in Wasser, filtrierte die ausfallenden, hellgelben Flocken ab und trocknete sie i.V.; 2,1 g. Bei der Umkristallisation aus Butanol (600 ccm) fielen 1,8 g (89,3 % d.Th.) hellgelbes Pulver vom F. $384-386^{\circ}$ (Zers.!). Es wurde noch einmal aus Butanol (450 ccm) umkristallisiert, dabei stieg der F. auf $385-388^{\circ}$ (1,4 g; 69,5 % d.Th.). Eine dritte Kristallisation aus Butanol änderte das Schmelzverhalten nicht mehr. Das pulverige Produkt fiel bei der Umkristallisation aus Eisessig (240 ccm) in feinen, hellgelben Nadelchen vom F. $385-388^{\circ}$.

4,160 mg Substanz: 10,81 mg CO₂ ; 1,34 mg H₂O.

C₁₈H₁₁O₂NS (305,36) Ber.: C 70,80 % H 3,63 %
Gef.: C 70,91 % H 3,60 %

3.) N-Äthyl-4.5-benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol]-1'.1'-dioxyd:

a) Äthyl-β-naphthyl-nitrosamin ²¹⁾;

25 g (0,146 Mol) frisch umkristallisiertes, käufliches Äthyl-β-naphthylamin wurden in einer Mischung von 1700 ccm Wasser und 30 ccm conc. Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser im Verlauf von 30 Minuten eine Lösung von 10,1 g (0,146 Mol) NaNO₂ zugetropft. Man rührte weitere 30 Minuten und filtrierte dann das ausgefallene, gelbrote Produkt ab. - Der Ansatz wurde noch zweimal wiederholt und die Rohprodukte i. V. getrocknet; 69,5 g. Beim Umkristallisieren aus Äthanol (150 ccm) fielen 54 g (62 % d.Th.) gelbroter Nadeln vom F. 49-50° (Literatur-F.: 49°).

b) N-Äthyl-N-β-naphthyl-hydrazin:

14 g (0,07 Mol) Äthyl-β-naphthyl-nitrosamin wurden in 60 ccm Äthanol unter schwachem Erwärmen gelöst, 13,6 g (0,21 Mol) Zinkstaub zugegeben und unter kräftiger, mech. Rührung 3 ccm Eisessig mit einer Pipette eingetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich sehr stark, die Temperatur wurde durch gelegentliches Eintauchen in ein Wasserbad etwas gemäßigt. In Abständen von 10 Minuten wurden noch viermal je 4 ccm Eisessig zugegeben; bei den ersten dieser Zugaben trat wiederum starke Temperaturerhöhung auf, bei der letzten nicht mehr. Die Lösung wurde noch heiß vom Zinkstaub und Zinkacetat abfiltriert und das Filtrat in 500 ccm 3,5n-Natronlauge eingegossen; beim Rühren schied sich das Hydrazin in dunkelbraunen Tropfen ab.

Man ätherte die wäßrige Phase zweimal aus, wusch die ätherische Lösung zweimal mit Wasser und trocknete sie mit CaCl_2 . Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende, braunschwarze Öl im Kugelrohr destilliert; bei $150-170^\circ$ / 1,5 Torr gingen 9,4 g (72,3 % d.Th.) eines gelbbraunen Öles über, welches gleich weiterverarbeitet werden mußte.

c) N-Äthyl-4.5-benzo-[thionaphtheno-3'.2':
2.3-indol] (XIX):

4,4 g (0,0237 Mol) ganz frisch destilliertes N-Äthyl-N-β-naphthyl-hydrazin und 3,55 g (0,0237 Mol) 3-Oxy-thionaphthen wurden in 30 ccm Eisessig unter Stickstoff 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fiel ein rotgefärbtes, kristallines Produkt aus; man filtrierte es ab, wusch mit wenig Eisessig nach und trocknete es i.V.; 3,75 g (52,5 % d.Th.) rosaroter Schuppen vom F. $158-159^\circ$. Eine Analysenprobe wurde noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert, man erhielt sehr schwach rosa gefärbte, silberglänzende Schuppen vom F. $159-161^\circ$.

4,280 mg Substanz: 12,48 mg CO_2 ; 1,91 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NS}$ (301,41)	Ber.: C 79,70 %	H 5,02 %
	Gef.: C 79,57 %	H 4,99 %

d) N-Äthyl-4.5-benzo-[thionaphtheno-3'.2':
2.3-indol]-1'.1'-dioxyd (XX):

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer wurden 2 g (6,64 mMol) N-Äthyl-4.5-benzo-[thionaphtheno-3'.2': 2.3-indol] in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst und dann der Kolben in ein 70° warmes Wasserbad getaucht. Nach dem Temperatúrausgleich gab man 2,36 ccm Peressigsäure (1,21 g Peressigsäure; 7,96 mMol) zu und ließ dann 15 Minuten lang bei 70° rea-

gieren. Während des Temperatúrausgleichs und der ersten 5 Minuten nach der Zugabe wurde nur einige Male ganz kurz gerührt, um ein Auskristallisieren der Ausgangssubstanz zu vermeiden; die restlichen 10 Minuten rührte man kontinuierlich. Dabei fiel ein sehr feinkristallines, hellgelbes Produkt aus. Man kühlte mit einem kalten Wasserbad und rührte zur Vervollständigung der Ausfällung noch 20 Minuten lang. - Auf diese Weise wurden insgesamt 13 g (0,0432 Mol) oxydiert; die vereinigten Rohprodukte (6,7 g) wurden mit 0,2n-Natronlauge bei 70° digeriert und das Unlösliche abfiltriert; 6,6 g (46 % d.Th.) bei 255-265° schmelzend. Bei der Umkristallisation aus Eisessig (500 ccm) fielen 5,2 g braungelber Schuppen vom F. 263-266°. Nochmalige Kristallisation aus Eisessig (500 ccm) erhöhte den Schmelzpunkt auf 269-272°. Zur weiteren Reinigung kristallisierte man noch dreimal aus Chlorbenzol (70 ccm) um; bei der letzten Kristallisation fielen 3,55 g (24,7 % d.Th.) hellgelber, dicker Schuppen vom F. 272-274°.

4,320 mg Substanz: 11,41 mg CO₂ ; 1,69 mg H₂O.

C₂₀H₁₅O₂NS (333,41) Ber.: C 72,05 % H 4,54 %
Gef.: C 72,08 % H 4,38 %

D) Darstellung von acylierten 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaronen und von 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaronen.

- 1.) Herstellung von 2-(4'-Nitro-phenyl)-cumaron,
Reduktion zum Amin und Acylierung desamins
mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und
p-Methoxy-benzoylchlorid.

a) (o-Formyl-phenyl)-(p-nitro-benzyl)-äther⁺):

12,2 g (0,1 Mol) Salicylaldehyd wurden in 140 ccm Äthanol gelöst und 4 g (0,1 Mol) NaOH in 90 ccm Wasser hinzugegeben. Das schwach getrübbte Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von 24 g (0,14 Mol) p-Nitro-benzylchlorid in 100 ccm Äthanol zugegossen; dabei färbte sich das Reaktionsgemisch tiefbraun, wurde aber völlig klar. Man erhitzte es 5 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden; nach 1 Stde. begannen gelbe Kristalle auszufallen. - Nach dem Erkalten wurde das Produkt abfiltriert und an der Luft getrocknet; 22 g intensiv gelber Substanz. Beim Umkristallisieren aus Äthanol (250 ccm) fielen 20 g (78 % d.Th.) gelber Nadeln vom F. 118°.

4,294 mg Substanz: 10,26 mg CO₂ ; 1,69 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N (257,25)	Ber.: C 65,37 %	H 4,31 %
	Gef.: C 65,21 %	H 4,40 %

b) 2-(4'-Nitro-phenyl)-cumaron⁺):

2 g (7,8 mMol) im Mörser gepulverter (o-Formyl-phenyl)-(p-nitro-benzyl)-äther wurden in 50 ccm siedendem Methanol gelöst und eine Lösung von 0,36 g

+) Diese Verbindung stellte Herr Yves B a r b i e r im hiesigen Laboratorium erstmalig her.

(0,0156 Mol) Natrium in 20 ccm Methanol zugegeben. Das sich rot färbende Reaktionsgemisch wurde 45 Minuten lang zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das ausgefallene, gelbe Produkt abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft waren es 1,6 g (86 % d.Th.) vom F. 182-184°. Beim Umkristallisieren einer Probe aus Äthanol fielen feine, gelbe Nadeln vom F. 183-184°.

4,195 mg Substanz: 10,79 mg CO₂ ; 1,39 mg H₂O.

C₁₄H₉O₃N (239,23) Ber.: C 70,29 % H 3,79 %
Gef.: C 70,19 % H 3,71 %

c) 2-(4'-Amino-phenyl)-cumaron (XXI):

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 3 g (0,01255 Mol) des Nitrocumarons in 60 ccm heißem Eisessig gelöst, eine Lösung von 25,5 g (0,113 Mol) SnCl₂ · 2 H₂O in 30 ccm conc. Salzsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stde. lang unter mech. Rührung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtrierte man das schwach rosa gefärbte Salz ab und digerierte es 1 Stde. lang mit 400 ccm 4n-Natronlauge. Die fast weißen Flocken wurden abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und i.V. getrocknet; man erhielt 2,5 g (95,5 % d.Th.) gelbweißes Pulver. - Zur optischen Messung wurde eine Probe aus Cyclohexan umkristallisiert; es fielen weißgelbe, dicke Nadeln vom F. 157-159°.

d) 2-(4'-Acetylamino-phenyl)-cumaron (XXII):

1,2 g (5,75 mMol) des Amins wurden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet und nach mehrstündigem Stehen unter gelegentlichem Rühren die ausgefallenen, gelbweißen Brocken abfiltriert. Bei der Umkristallisation aus Äthanol (50 ccm) unter

Zusatz von Kohle fielen 1,2 g (83,3 % d.Th.) dicker Brocken vom F. 188-193°. Die Verbindung ließ sich sehr schlecht umkristallisieren, aus Äthanol und Eisessig fielen dicke Brocken; bei Umkristallisationsversuchen aus Benzol, Cyclohexan und Chloroform erstarrte die Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte. Daher löste man das Produkt in 40 ccm Tetrahydrofuran und chromatographierte an Al_2O_3 (Brocken). Nach Elution mit 140 ccm Tetrahydrofuran dampfte man das Solvens ab und kristallisierte den Rückstand aus Eisessig (30 ccm) um; dabei fielen 0,65 g (45,3 % d.Th.) weißes Pulver vom F. 230-233°.

4,236 mg Substanz: 11,75 mg CO_2 ; 2,05 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (251,29) Ber.: C 76,48 % H 5,22 %
Gef.: C 75,70 % H 5,42 %

e) 2-(4'-Benzoylamino-phenyl)-cumaron (XXIII);

1 g (4,78 mmol) des Amins wurden in 25 ccm Pyridin gelöst und 5 ccm (42,8 mmol) Benzoylchlorid zugetropft. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang zum Sieden, goß es in 200 ccm n-Natronlauge und digerierte das ausgefallene Produkt 10 Minuten lang bei 50°; dann filtrierte man es ab. Bei der Umkristallisation aus Eisessig (130 ccm) fiel 1 g (67 % d.Th.) feiner, weißer Nadelchen vom F. 260-262°. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Eisessig (110 ccm, 80 ccm) schmolz das Produkt bei 261-262,5°.

4,170 mg Substanz: 12,29 mg CO_2 ; 1,73 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (313,36) Ber.: C 80,50 % H 4,82 %
Gef.: C 80,43 % H 4,64 %

f) 2-[4'-(p-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-
cumaron (XXIV):

1 g (4,78 mMol) des Amins wurde in 25 ccm Pyridin gelöst und 5 ccm p-Methoxy-benzoylchlorid zuge-
tropft. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 10 Minu-
ten lang zum Sieden, goß es in 200 ccm n-Natronlauge
und digerierte das ausgefallene Produkt 10 Minuten
lang bei 50°; dann filtrierte man es ab. Bei der Um-
kristallisation aus Eisessig (300 ccm) fielen 1,2 g
(73,2 % d.Th.) silberglänzender Schuppen vom F. 261-
263°. Zwei weitere Kristallisationen aus Eisessig
(250 ccm, 230 ccm) erhöhten den F. auf 263-264,5°.

4,290 mg Substanz: 12,10 mg CO₂ ; 1,87 mg H₂O.

C ₂₂ H ₁₇ O ₃ N (343,38)	Ber.: C 76,95 %	H 4,99 %
	Gef.: C 76,97 %	H 4,88 %

2.) Herstellung von 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-
cumaron, Reduktion zum Amin und Acylierung des
Amins mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und
p-Methoxy-benzoylchlorid.

a) (5-Methoxy-2-formyl-phenyl)-(p-nitro-
benzyl)-äther:

7,6 g (0,05 Mol) 2-Oxy-4-methoxy-benzal-
dehyd wurden in 70 ccm Äthanol gelöst und 2 g (0,05 Mol)
NaOH in 45 ccm Wasser hinzugegeben. Das schwach ge-
trübte Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und eine heis-
se Lösung von 12 g (0,07 Mol) p-Nitro-benzylchlorid
in 50 ccm Äthanol zugegossen; dabei färbte sich das
Reaktionsgemisch tiefbraun, wurde aber völlig klar.
Man erhitzte es 5 Stdn. lang am Rückflußkühler zum
Sieden; nach 1 1/2 Stdn. begannen feine, gelbe Na-
deln auszufallen.- Nach dem Erkalten wurde das Pro-

dukt abfiltriert und an der Luft getrocknet; 13,7 g feiner, gelber Nadeln. Beim Umkristallisieren aus Eisessig (70 ccm) fielen 12,5 g (87,2 % d.Th.) gelber Nadeln vom F. 154-156°. Eine Analysenprobe kristallisierte man nochmals aus Eisessig um; dabei stieg der Schmelzpunkt auf 155-156°.

4,325 mg Substanz: 9,96 mg CO₂ ; 1,75 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₃ O ₅ N (287,28)	Ber.: C 62,71 %	H 4,56 %
	Gef.: C 62,85 %	H 4,53 %

b) 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron:

2 g (6,97 mMol) feingepulverter (5-Methoxy-2-formyl-phenyl)-(p-nitro-benzyl)-äther wurden in 160 ccm siedendem Methanol gelöst und eine Lösung von 0,32 g (0,01394 Mol) Natrium in 20 ccm Methanol zugegeben. Das sich allmählich rotfärbende Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten das ausgefallene Produkt abfiltriert. Aus zwei solchen Ansätzen gewann man 3,25 g (86,4 % d.Th.) gelber Kristalle vom F. 164-167°. Beim Umkristallisieren einer Probe aus Eisessig fielen gelbe Schuppen vom F. 165-166°.

4,325 mg Substanz: 10,62 mg CO₂ ; 1,55 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N (269,27)	Ber.: C 66,91 %	H 4,12 %
	Gef.: C 67,01 %	H 4,01 %

c) 6-Methoxy-2-(4'-amino-phenyl)-cumaron(XXV):

In einem 250 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 3,1 g (0,0115 Mol) 6-Methoxy-2-(4'-nitro-phenyl)-cumaron in 60 ccm heißem Eisessig gelöst, eine Lösung von 23,4 g (0,104 Mol) SnCl₂ · 2 H₂O in 30 ccm conc. Salzsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch 1/2 Stde. lang unter mech.Rührung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkal-

ten filtrierte man das schwach rosa gefärbte Salz ab und digerierte es mehrere Stunden lang mit 400 ccm 4n-Natronlauge. Die fleischfarbenen Flocken wurden abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und i.V. getrocknet; man erhielt 2,65 g (96,8 % d.Th.) weißgelbes Pulver. - Zur optischen Messung wurde eine Probe aus Cyclohexan umkristallisiert; es fielen gelbweiße, lange Nadeln vom F. 134-136°.

d) 6-Methoxy-2-(4'-acetylamino-phenyl)-
cumaron (XXVI):

1 g (4,85 mMol) des Amins wurde in 25 ccm Pyridin gelöst und tropfenweise 0,49 g (6,28 mMol) Acetylchlorid zugegeben. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang zum Sieden und goß es nach dem Erkalten in 200 ccm Wasser. Das voluminöses-gelartig ausfallende Produkt wurde scharf abgesaugt und aus Äthanol (15 ccm) umkristallisiert; es fielen 0,95 g (81 % d.Th.) gelbweißer, schimmernder Blättchen vom F. 203-205°. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol erhöhte den F. auf 204-205°.

4,709 mg Substanz: 12,47 mg CO₂ ; 2,11 mg H₂O.

C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N (281,32)	Ber.: C 72,58 %	H 5,38 %
	Gef.: C 72,27 %	H 5,01 %

e) 6-Methoxy-2-(4'-benzoylamino-phenyl)-
cumaron (XXVII):

0,8 g (3,35 mMol) des Amins wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und 4 ccm Benzoylchlorid zuge-
tropft. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang zum Sieden, goß es in 200 ccm n-Natronlauge und digerierte das ausgefallene Produkt 10 Minuten lang bei 50°; dann filtrierte man es ab. Bei der Umkristallisation aus Eisessig (50 ccm) unter Zusatz

von Kohle fielen 0,85 g (74,2 % d.Th.) eines weißen Pulvers vom F. 225-230°. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Benzol (180 ccm) und Isopropanol (150 ccm) schmolz das voluminöse, lockere Produkt bei 225-226°.

4,508 mg Substanz: 12,73 mg CO₂ ; 2,04 mg H₂O.

C₂₂H₁₇O₃N (343,38) Ber.: C 76,95 % H 4,99 %
Gef.: C 77,06 % H 5,06 %

f) 6-Methoxy-2-[4'-(p-methoxy-benzoylamino)-phenyl]-cumaron (XXVIII):

0,8 g (3,35 mMol) des Amins wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und 4 ccm p-Methoxy-benzoylchlorid zugetropft. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang zum Sieden, goß es in 200 ccm n-Natronlauge und digerierte das ausgefallene Produkt 10 Minuten lang bei 50°; dann filtrierte man es ab. Bei der Umkristallisation aus Eisessig (130 ccm) unter Zusatz von Kohle fielen 1,1 g (88 % d.Th.) silberglänzender Schuppen vom F. 250-254°. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Eisessig (130 ccm) schmolz das Produkt bei 253-254,5°.

4,338 mg Substanz: 11,74 mg CO₂ ; 1,93 mg H₂O.

C₂₃H₁₉C₄N (373,41) Ber.: C 73,98 % H 5,13 %
Gef.: C 73,86 % H 4,98 %

3.) Herstellung von 2-(4'-Nitro-phenyl)-4.5-benzo-cumaron, Reduktion zum Amin und Acylierung desamins mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und p-Methoxy-benzoylchlorid.

a) (1-Formyl-2-naphthyl)-(p-nitro-benzyl)-äther:

10 g (0,058 Mol) 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) wurden in 175 ccm Äthanol gelöst und 2,35 g (0,058 Mol) NaOH in 120 ccm Wasser hinzugegeben. Das schwach getrübbte Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von 13,9 g (0,081 Mol) p-Nitro-benzylchlorid in 125 ccm Äthanol zugegossen; dabei färbte sich das Reaktionsgemisch tiefbraun, wurde aber völlig klar. Man erhitzte es 5 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden; nach 1 Stde. begannen gelbe Kristalle auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion kühlte man mit einem Wasserbad, filtrierte das hellgelbe Produkt sofort nach dem Temperatenausgleich ab und kristallisierte es sofort aus Eisessig (250 ccm) um (sonst verfärbt sich das Produkt und wird schwarz); es fielen 11 g (62 % d.Th.) hellgelber Nadeln vom F. 183-184°. Eine Analysenprobe wurde noch einmal aus Isopropanol umkristallisiert; die ausfallenden, feinen Nadeln schmolzen bei 183-184,5°.

4,348 mg Substanz: 0,185 ccm N₂ bei 25°/736 Torr.

C₁₈H₁₃O₄N (307,31)

Ber.: N 4,56 %

Gef.: N 4,73 %

b) 2-(4'-Nitro-phenyl)-4.5-benzo-cumaron:

α) Ringschlußversuch mit Natriummethylat in Isopropanol:

3 g (9,75 mMol) feingemörserter (1-Formyl-2-naphthyl)-(p-nitro-benzyl)-äther wurden in 450 ccm siedendem Isopropanol suspendiert und eine

Lösung von 0,45 g (0,0195 Mol) Natrium in 30 ccm Methanol zugegeben. Das sich braun färbende Reaktionsgemisch wurde 3 1/2 Stdn. lang zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten hat man das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Methanol gewaschen. - Aus sechs solchen Ansätzen gewann man 13,1 g braunen Pulvers vom F. 307-310° (Zers.). Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Dimethylformamid (1g/100 ccm) fielen rotgoldene Schuppen vom F. 308-311° (Zers.); dieser F. wurde durch wiederholte Kristallisation aus Dimethylformamid oder Toluol nicht mehr geändert. Das Produkt war in siedendem Eisessig völlig unlöslich, in siedender Propionsäure löste es sich nur äußerst wenig. Zur Umkristallisation einer Analysenprobe von 0,2 g brauchte man 350 ccm Toluol. - Der Analyse nach handelt es sich um das 4.4'-Di-[(4.5-benzo)-cumaronyl-(2)]-azoxybenzol.

4,189 mg Substanz: 12,51 mg CO₂ ; 1,48 mg H₂O.

5,199 mg Substanz: 0,245 ccm N₂ bei 20°/763 Torr.

C₃₆H₂₂O₃N₂ (530,59) Ber.: C 81,49 % H 4,18 % N 5,28 %
Gef.: C 81,50 % H 3,95 % N 5,51 %

B) Ringschluß mit Natriummethylat in Methanol:

3,5 g (0,0114 Mol) feingepulverter (1-Formyl-2-naphthyl)-(p-nitro-benzyl)-äther wurden in 350 ccm siedendem Methanol suspendiert und eine Lösung von 0,53 g (0,0228 Mol) Natrium in 50 ccm Methanol zugegeben. Das sich schwach braun färbende Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das ausfallende, gelbe Produkt abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft blieben 2,7 g (82 % d.Th.) gelber Kristalle vom F. 212-216°. Beim Umkristallisieren einer Analysenprobe aus Eisessig fielen schöne, gelbe

Nadeln vom F. 214-217°; nochmalige Kristallisation aus Eisessig erhöhte den F. auf 215-217°.

4,310 mg Substanz: 11,85 mg CO₂ ; 1,43 mg H₂O.

C₁₈H₁₁O₃N (289,30) Ber.: C 74,73 % H 3,83 %
Gef.: C 75,03 % H 3,71 %

Ein Kondensationsversuch in siedendem tert.-Butanol mit Kalium-tert.-butylat ergab nur eine Ausbeute von 26 % d.Th.

c) 2-(4'-Amino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron(XXIX):

α) Reduktion von 2-(4'-Nitro-phenyl)-4.5-benzo-cumaron:

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 3,6 g (0,0125 Mol) des Cumarons in 300 ccm heißem Eisessig gelöst, eine Lösung von 25,4 g (0,112 Mol) SnCl₂ · 2 H₂O in 25 ccm conc. Salzsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stde. lang unter mech. Rührung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtrierte man das gelbbraune Doppelsalz ab und digerierte es 1 Stde. lang bei 70° in 400 ccm 4n-Natronlauge. Die gelben Flocken wurden abfiltriert und in 100 ccm siedendem Äthanol gelöst; die Lösung versetzte man mit Tierkohle, kochte auf, filtrierte und fällte aus dem Filtrat das Amin durch Zugabe von Wasser aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen i.V. erhielt man 2,7 g (83,5 % d.Th.) weissen Pulvers vom F. 159-161,5°.

β) Reduktion von 4.4'-Di-[[4.5-benzo-cumaronyl-(2)]-azoxybenzol:

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurden 7,1 g (0,0312 Mol) SnCl₂ · 2 H₂O unter mech. Rührung und Einleiten von trockenem HCl in 250 ccm kalter Propionsäure gelöst. Dann gab man 1 g (1,89 mmol)

4.4'-Di-[4.5-benzo-cumaronyl-(2)]-azoxybenzol hinzu und erhitzte das Reaktionsgemisch unter fortgesetzter mech. Rührung und kontinuierlichem Einleiten eines schwachen HCl-Stromes 1 Stde. lang zum Sieden.- Der Ansatz wurde wiederholt und die Produkte gemeinsam aufgearbeitet. - Nach dem Erkalten filtrierte man das braune Doppelsalz ab und digerierte es 30 Minuten lang bei 70° in 4n-Natronlauge. Die fleischfarbenen Flocken wurden abfiltriert und in 100 ccm siedendem Äthanol gelöst; die Lösung kochte man mit Tierkohle auf, filtrierte sie und fällte das Amin aus dem Filtrat durch Zugabe von Wasser aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen i.V. erhielt man 1,6 g (82 % d.Th.) weißen Pulvers vom F. 158-161°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus der Reduktion von 2-(4'-Nitro-phenyl)-4.5-benzo-cumaron erhaltenen Amin lag bei 159-161,5°; die Substanzen waren also identisch.- Zur optischen Messung wurde eine Probe desamins aus Cyclohexan umkristallisiert; es fielen gelbweiße, verfilzte Nadelchen mit unverändertem F.

d) 2-(4'-Acetylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron (XXX):

1,2 g (4,65 mmol) desamins wurden in 25 ccm Essigsäureanhydrid 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet; nach 3-stdg. Stehen unter gelegentlichem Rühren hat man die ausgefallenen, gelbweißen Brocken abfiltriert. Bei der Umkristallisation aus Äthanol (35 ccm) unter Zusatz von Kohle fielen 1,15 g (82 % d.Th.) dicker, gelber Brocken vom F. 172-180°. Man löste sie in 40 ccm Tetrahydrofuran, chromatographierte an Al₂O₃ (Brockmann), eluierte mit 100 ccm Tetrahydrofuran und dampfte das Solvens ab. Der Rückstand wurde aus Eisessig (30 ccm) umkristallisiert; es fiel ein sehr feines, weißes Pulver vom F. 230-232°. Bei

der 3. Kristallisation aus Äthanol (30 ccm) fielen 0,6 g (42,8 % d.Th.) feiner, verfilzter Nadeln von unverändertem F.

4,211 mg Substanz: 12,30 mg CO₂ ; 1,82 mg H₂O.

C₂₀H₁₅O₂N (301,35) Ber.: C 79,71 % H 5,02 %
Gef.: C 79,71 % H 4,84 %

e) 2-(4'-Benzoylamino-phenyl)-4.5-benzo-cumaron (XXXI):

0,8 g (3,09 mMol) des Amins wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und 4 ccm Benzoylchlorid zugetropft. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang zum Sieden, goß es in 200 ccm n-Natronlauge und digerier- te das ausgefallene Produkt 10 Minuten lang bei 50°; dann filtrierte man es ab. Bei der Umkristallisation aus Eisessig (150 ccm) unter Zusatz von Kohle fielen 0,9 g (80,3 % d.Th.) grauer Schuppen vom F. 250-251°. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Chlorbenzol (40 ccm) erhielt man ein weißes Pulver vom F. 250-252°.

4,148 mg Substanz: 12,50 mg CO₂ ; 1,61 mg H₂O.

C₂₅H₁₇O₂N (363,42) Ber.: C 82,63 % H 4,72 %
Gef.: C 82,24 % H 4,34 %

f) 2-[4'-(p-Methoxy-benzoylamino)-phenyl]-4.5-benzo-cumaron (XXXII):

0,8 g (3,08 mMol) des Amins wurden in 20 ccm Pyridin gelöst und 4 ccm p-Methoxy-benzoylchlorid zugetropft. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 10 Mi- nuten lang zum Sieden, goß es in 150 ccm n-Natronlau- ge ein und digerierete das ausgefallene Produkt 10 Mi- nuten lang bei 50°; dann filtrierte man es ab. Bei der Umkristallisation aus Eisessig (160 ccm) unter Zusatz von Kohle fielen 0,9 g (74,3 % d.Th.) weißer, verfilzter Nadelchen vom F. 247-251,5°. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Eisessig (150 ccm)

stieg der F. auf 250-252°.

4,327 mg Substanz: 12,55 mg CO₂ ; 1,87 mg H₂O.

C₂₆H₁₉O₃N (393,45) Ber.: C 79,37 % H 4,87 %
Gef.: C 79,15 % H 4,84 %

4.) Darstellung von 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaron
und Versuche zur Reduktion der Nitrogruppe:

a) (o-Formyl-phenyl)-(o-nitro-benzyl)-äther:

12,2 g (0,1 Mol) Salicylaldehyd wurden in 140 ccm Äthanol gelöst und 4 g (0,1 Mol) NaOH in 90 ccm Wasser hinzugegeben. Das schwach getrübbte Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von 24 g (0,14 Mol) o-Nitro-benzylchlorid in 100 ccm Äthanol zugeworfen; dabei färbte sich das Reaktionsgemisch tiefbraun, wurde aber völlig klar. Man erhitzte es 5 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden; nach 1 Stde. begannen gelbe Kristalle auszufallen. - Nach dem Erkalten wurde das Produkt abfiltriert und an der Luft getrocknet; 22 g weißgelber Substanz. Beim Umkristallisieren aus Eisessig (70 ccm) fielen 20,5 g (80 % d.Th.) dicker, weißgelber Nadeln vom F. 142-143,5°. Eine Analysenprobe kristallisierte man nochmals aus Eisessig um, dabei veränderte sich der F. nicht.

4,144 mg Substanz: 9,98 mg CO₂ ; 1,57 mg H₂O.

C₁₄H₁₁O₄N (257,25) Ber.: C 65,37 % H 4,31 %
Gef.: C 65,72 % H 4,24 %

b) 2-(2'-Nitro-phenyl)-cumaron:

2 g (7,8 mMol) feingemörserter (o-Formyl-phenyl)-(o-nitro-benzyl)-äther wurden in 60 ccm siedendem abs.Äthanol gelöst und eine Lösung von 0,36 g

(0,0156 Mol) Natrium in 20 ccm Methanol zugegeben. Das sich rot färbende Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. lang zum Sieden erhitzt, beim Erkalten fiel jedoch nichts aus. Selbst beim Eingießen in Wasser fiel nur äußerst wenig eines roten Schlammes. Man filtrierte ihn ab und säuerte das Filtrat an; dabei fielen gelbe Flocken aus. - Der Ansatz wurde noch siebenmal wiederholt und die vereinigten, gelben Rohprodukte aus Äthanol (80 ccm) umkristallisiert; dabei fielen 6,5 g (43,7 % d.Th.) orangeroter Nadeln vom F. 121-122,5°. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol änderte den F. nicht mehr. - Die Verbindung löste sich sehr leicht in verd., kalter Natronlauge und ziemlich leicht in heißer Sodalösung.

4,280 mg Substanz: 11,08 mg CO₂ ; 1,47 mg H₂O.

4,920 mg Substanz: 0,264 ccm N₂ bei 26°/735 Torr.

C₁₄H₉O₃N (239,23) Ber.: C 70,29 % H 3,79 % N 5,86 %
Gef.: C 70,65 % H 3,84 % N 5,93 %

Das gleiche Produkt entstand auch, wenn man die Kondensation in Methanol durchführte, ebenso bei folgendem Versuch: 1 große Spatelspitze des Äthers wurde in 10 ccm Pyridin kalt gelöst und die Lösung eines kleinen Stückchens Kalium in 2 ccm tert. Butanol zugegeben. Nach 20 Minuten Stehens bei Zimmertemperatur schüttete man das schwarzrote Reaktionsgemisch in Wasser, filtrierte die ausfallenden, braungelben Flocken ab und kristallisierte sie aus Äthanol um. Dabei fielen rotgelbe Nadeln vom F. 121-123°.

Reduktionsversuche mit SnCl₂ und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig sowie mit SnCl₂ und Chlorwasserstoff in Äther lieferten nur rotes Harz. Die katalytische Hydrierung bei 20-40° und Normaldruck in Äthanol (96 % mit Benzin vergällt) mit PtO₂ nach Adams oder mit Pd(OH)₂/BaSO₄ nach Kuhn und Haas führte zu tiefroten, kaliumpermanganatähn-

lichen, aus Äthanol kristallisierbaren Nadeln vom F. 184-187°. Diese lösten sich bei schwachem Erwärmen in verd. Natronlauge zu einer hellgelben Lösung. Sie enthielten Stickstoff, ließen sich nicht benzoylieren und wurden nicht weiter untersucht.

E) Darstellung von 2.2'-Dicumaronyl-Verbindungen.

1.) 2.2'-Dicumaronyl:

a) ω -Phenoxy-2-acetyl-cumaron:

Zu einer flüssigen Mischung von 70 g Phenol und 7 ccm Wasser gab man 15 g (0,063 Mol) ω -Brom-2-acetyl-cumaron und 2,5 g (0,063 Mol) NaOH in 5 ccm Wasser. Man erhitze das Reaktionsgemisch 1 Stde. lang unter mech. Rührung im Wasserbad auf 100° und goß es in Wasser; dabei setzte sich ein rotes Öl ab. Das überstehende Wasser wurde abdekantiert, das Öl zweimal mit frischem Wasser digeriert und in 200 ccm Äther gelöst. Die ätherische Lösung wusch man zweimal mit 2n-Natronlauge und einmal mit Wasser, trocknete sie mit CaCl_2 , engte sie i.V. auf 50 ccm ein und chromatographierte an Al_2O_3 (B r o c k m a n n). Dabei wurde die tiefrote Lösung hellgelb. Nach dem Fluieren mit 300 ccm Äther dampfte man den größten Teil des Äthers ab und ließ den Rest abdunsten; 12 g eines gelben Harzes blieben zurück. Es wurde in einem Mörser mit 40 ccm Methanol verrieben und das Unlösliche abfiltriert; 8 g (51 % d.Th.) eines gelbweißen Pulvers vom F. 70-74°. Zur Analyse kristallisierte man 1 g aus Methanol (15 ccm) um, es fielen weiße Nadeln vom F. 72-74°. Nochmalige Kristallisation aus Methanol änderte den F. nicht mehr.

4,314 mg Substanz: 11,96 mg CO₂ ; 1,78 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ O ₃	(252,28)	Ber.: C 76,17 %	H 4,80 %
		Gef.: C 75,66 %	H 4,62 %

b) 2.2'-Dicumaronyl (XXXIII);

4 g (0,0159 Mol) ω -Phenoxy-2-acetyl-cumaron wurden in eine auf 70° abgekühlte Mischung von 40 ccm Phosphorsäure, d=1,7, und 70 g P₂O₅ gebracht und das Reaktionsgemisch 1 1/2 Stdn. lang unter mech. Rührung auf 190° erwärmt. Dann goß man es in Wasser, ätherte die ausfallenden, braunen Flocken mit einer Äther-Tetrahydrofuran-Mischung (2:1 ; 150 ccm ; 150 ccm) aus, wusch die ätherische Lösung zweimal mit 2n-Natronlauge und einmal mit Wasser und trocknete sie mit CaCl₂. Beim Abdampfen der Solventien blieben 1,8 g eines plastischen, braunen Produktes zurück. Es wurde in 120 ccm Cyclohexan gelöst und an Al₂O₃ (B r o c k m a n n) chromatographiert. Bei der Elution mit 600 ccm Cyclohexan blieb eine braune Verunreinigung adsorbiert; das Eluat war völlig farblos. Beim Abdampfen des Cyclohexans i.V. blieben 0,8 g eines weißen Produktes zurück. Man kristallisierte es aus Äthanol (35 ccm) um, es fielen 0,35 g (9,4 % d.Th.) sehr feiner, verfilzter Nadeln vom F. 168-183°. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol (25 ccm) erhöhte den F. auf 177-183°. Nach der dritten Kristallisation aus Eisessig (15 ccm) stieg der F. auf 184-186°.

4,241 mg Substanz: 12,73 mg CO₂ ; 1,62 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₀ O ₂	(234,26)	Ber.: C 82,04 %	H 4,30 %
		Gef.: C 81,92 %	H 4,27 %

Erster Versuch zur Darstellung von 2.2'-Dicumaronyl.

3,9 g (0,03 Mol) Kaliumphenolat und 7,2 g (0,03 Mol) ω -Brom-2-acetyl-cumaron wurden in 50 ccm abs. Benzol 3 Stdn. lang unter mech. Rührung am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Gleich zu Beginn der Reaktion färbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot, Man schüttelte es mit Wasser, verünnte die organische Phase mit Äther, wusch sie zweimal mit Wasser und trocknete sie mit CaCl_2 . Nach dem Einengen auf 25 ccm wurde die tiefrote Lösung an Al_2O_3 (B r o c k m a n n) chromatographiert; sie lief unverändert durch. Beim Abdunsten des Benzols blieben 6,2 g braunen Öles zurück, das sich langsam zu einem Harz verfestigte und aus Alkohol nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.-

4,5 g (0,0178 Mol) überführte man in eine Gußstahl-bombe, gab 200 ccm wasserfreie Flußsäure zu und ließ 70 Stdn. lang bei Raumtemperatur stehen. Dann goß man in Wasser, zog die wäßrige Phase zweimal mit einer Mischung von Tetrachlorkohlenstoff - Benzol (1:1; 300 ccm, 300 ccm) aus, wusch die tiefbraune, organische Lösung zweimal mit 2n-Natronlauge und einmal mit Wasser und dampfte die Solventien ab. Dabei blieben 3 g eines braunschwarzen Öles zurück. Es wurde in 50 ccm einer Benzol-Cyclohexan-Mischung (1:1) gelöst, an Al_2O_3 (B r o c k m a n n) chromatographiert und mit 200 ccm der gleichen Mischung eluiert; beim Eindampfen blieben 1,3 g eines braunen, festen Produktes zurück. Man löste es in Cyclohexan und chromatographierte erneut; die beim Eindunsten der fast völlig entfärbten Lösung zurückbleibende rosa-weiße, halb feste Masse (0,9 g) wurde aus Äthanol (15 ccm) unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Es fielen 0,4 g (9,6 % d.Th.) weißer Nadeln vom F. $99-102^\circ$. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol änderte den F. des vermutlichen 2.3'-Dicumaronyls (XXXIV) nicht mehr.

4,249 mg Substanz; 12,83 mg CO₂ ; 1,69 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₀ O ₂	(234,26)	Ber.: C 82,04 %	H 4,30 %
		Gef.: C 82,40 %	H 4,45 %

2.) 4.4'-Di-[cumaronyl-(2)]-diphenyl.

a) 4.4'-Di-(phenoxyacetyl)-diphenyl:

Zu einer flüssigen Mischung von 30 g Phenol und 3 ccm Wasser gab man 4,6 g (0,015 Mol) ω,ω' -Dichlor-4.4'-diacetyl-diphenyl und 1,2 g (0,03 Mol) NaOH in 3 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. lang unter mech. Rührung im Wasserbad auf 100° erwärmt. Man goß in Wasser ein, filtrierte die ausfallenden, braunen Flocken ab und trocknete sie i.V.; man erhielt 7 g brauner, leicht plastischer Substanz. Beim Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran (100 ccm) unter Zusatz von Tierkohle fielen 3,4 g fast weißer, perlmuttglänzender Substanz vom F. 169-174°; durch Eindampfen der Mutterlauge wurden weitere 0,8 g gewonnen. Ausbeute: 4,2 g (66,2 % d.Th.).- Eine Analysenprobe wurde noch einmal aus Tetrahydrofuran und zum dritten Male aus Benzol umkristallisiert, die so erhaltenen, weißen Nadelchen schmolzen bei 172-174°.

4,210 mg Substanz: 12,40 mg CO₂ ; 2,06 mg H₂O.

C ₂₈ H ₂₂ O ₄	(422,49)	Ber.: C 79,60 %	H 5,25 %
		Gef.: C 80,38 %	H 5,48 %

b) 4.4'-Di-[cumaronyl-(2)] -diphenyl (XXXV):

Zu 6,5 g (0,0154 Mol) 4.4'-Di-(phenoxyacetyl)-diphenyl wurden in einer Gußstahlbombe 260 ccm wasserfreier Flußsäure gegeben; das Reaktionsgemisch blieb 24 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen. Man goß in Wasser und filtrierte die ausgefallenen Flocken ab; nach dem Trocknen i.V. waren es 5,8 g grauer

Brocken. Sie wurden fein zerrieben, mit 100 ccm Chloroform aufgekocht und vom Unlöslichen abfiltriert; das Aufkochen wurde noch zweimal mit frischem Chloroform wiederholt, dennoch blieben 0,9 g ungelöst zurück. Die vereinigten, tiefbraunen Filtrate engte man auf 125 ccm ein und chromatographierte an Al_2O_3 (Brockmann); dabei wurde die Lösung hellgelb. Nach der Elution mit Chloroform wurde das Solvens abgedampft. Dabei blieben 3,3 g gelbweißer Substanz zurück; sie begann bei 160° zu sintern und schmolz bei $210-228^\circ$. Man kristallisierte aus Benzol (50 ccm) um; es fiel 1 g gelbweißes Pulver vom F. $228-248^\circ$. Die Mutterlauge wurde chromatographiert und auf 15 ccm eingedampft; es fiel nur noch 0,1 g gelbes Pulver vom F. $228-248^\circ$. Bei der 2. Kristallisation der vereinigten Produkte aus Benzol (50 ccm) erhielt man 0,65 g gelbweißes Pulver vom F. $247-256^\circ$. Eine Umkristallisation aus Propionsäure (180 ccm) änderte das Schmelzverhalten nicht. Daraufhin sublimierte man die restliche Substanz (0,5 g) im Bombenrohr bei $320^\circ/2$ Torr. Das Sublimat wurde mit heißem Chloroform aus dem Rohr gelöst, das Chloroform abgedampft und der Rückstand aus Benzol (20 ccm) umkristallisiert; dabei fielen 0,1 g sehr feiner, mattglänzender Kristalle vom F. $259-261,5^\circ$.

4,198 mg Substanz: 13,34 mg CO_2 ; 1,75 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (386,45)	Ber.: C 87,02 %	H 4,70 %
	Gef.: C 86,72 %	H 4,66 %

3.) 4.4'-Di-[6-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl.

a) 4.4'-Di-(m-methyl-phenoxyacetyl)-diphenyl:

15 g (0,049 Mol) ω,ω' -Dichlor-4.4'-diacetyl-diphenyl wurden in 100 ccm m-Kresol suspendiert, 3,9 g (0,098 Mol) NaOH in 5 ccm Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang unter mech. Rührung im Wasserbad auf 100° erwärmt. Man goß in Wasser ein, nutschte das ausgefallene, plastische, braune Produkt scharf ab und trocknete es auf Ton. Beim Umkristallisieren aus Eisessig (60 ccm) unter Zusatz von Tierkohle fielen 13,3 g (60,4 % d.Th.) gelbbrauner Nadeln vom F. 148-150°. Eine zweite Kristallisation aus Eisessig (50 ccm) erbrachte 12 g gelber Nadeln vom F. 148-153°.- Eine Analysenprobe wurde noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert; man erhielt gelbe Nadeln vom F. 150-153°.

4,169 mg Substanz: 12,11 mg CO₂ ; 2,18 mg H₂O.

C ₃₀ H ₂₆ O ₄	(450,54)	Ber.: C 79,98 %	H 5,82 %
		Gef.: C 79,27 %	H 5,85 %

b) 4.4'-Di-[6-methyl-cumaronyl-(2)]-diphenyl (XXXVI):

α) Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure:

Zu 6 g (0,0134 Mol) 4.4'-Di-(m-methyl-phenoxyacetyl)-diphenyl wurden in einer Gußstahlbombe 240 ccm wasserfreier Flußsäure gegeben; das Reaktionsgemisch blieb 24 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen. Man goß in Wasser und filtrierte die ausfallenden Flocken ab; nach dem Trocknen i.V. waren es 5,3 g grüner Brocken. Sie wurden in 120 ccm heißem Benzol gelöst, die Lösung mit Tierkohle aufgeköcht und filtriert; sie war tiefbraun, blieb aber beim Abkühlen völlig klar. Man chromatographierte an Al₂O₃ (B r o c k m a n n), eluierte mit 400 ccm Benzol,

dampfte auf 120 ccm ein und chromatographierte nochmals über eine neue Säule; die Farbe der Lösung war dann hellgelb. Beim Abdunsten des Benzols blieben 3,7 g (67 % d.Th.) eines gelben Pulvers vom F. 150-183° zurück. Sie wurden aus Benzol (35 ccm) umkristallisiert; dabei fielen 2,8 g vom F. 160-203°. 1,5 g dieses Produktes wurden im Bombenrohr in 3 Portionen sublimiert; man gewann 0,8 g gelbweißer Substanz, die bei 160° zu sintern begann und bei 208-213° schmolz. Bei der Umkristallisation aus Benzol (15 ccm) fielen weiße Brocken, die bei 160° zu sintern begannen und bei 211-213° schmolzen. Bei der anschließenden dreimaligen Kristallisation aus Eisessig (45 ccm) wurde die Substanz zwar feinkristallin, das Schmelzverhalten änderte sich jedoch nicht.

4,185 mg Substanz: 13,25 mg CO₂ ; 1,97 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₂ (414,51) Ber.: C 86,93 % H 5,35 %
Gef.: C 86,40 % H 5,27 %

B) Ringschluß mit Polyphosphorsäure:

4,5 g (0,01 Mol) 4.4'-Di-(m-methylphenoxyacetyl)-diphenyl wurden in eine auf 70° abgekühlte Mischung von 50 ccm Phosphorsäure, d=1,7, und 90 g P₂O₅ gebracht und das Reaktionsgemisch 3 Stdn. lang unter mech. Rührung auf 190° erwärmt. Dann goß man es in Wasser, filtrierte nach mehrstdg. Stehen unter gelegentlichem Rühren die ausgefallenen Flocken ab und wusch sie ausgiebig mit Methanol nach; 3,2 g gelbes Pulver. Man löste es in 120 ccm Benzol und chromatographierte an Al₂O₃ (B r o c k m a n n), nach Elution mit 350 ccm Benzol wurde die nunmehr hellgelbe Lösung auf 15 ccm eingedampft. Beim Abkühlen fielen 1,1 g eines weißen Produktes, das bei 160° zu sintern begann und bei 180-185° schmolz. Beim Eindunsten der Mutterlauge blieben weitere 1,6 g gelbweißes Produkt zurück; es wurde bei 115° gla-

sig, begann bei 160° zu sintern und schmolz bei $180-185^{\circ}$. - Die 1,1 g wurden zweimal aus Eisessig (60 ccm, 50 ccm) umkristallisiert, man erhielt 0,6 g weißes, schön kristallines Produkt, das bei 160° zu sintern begann und bei $230-235^{\circ}$ schmolz. - Durch dreimalige Umkristallisation der 1,6 g konnten nur 0,1 g eines Produktes gewonnen werden, das bei 160° zu sintern begann und bei $230-235^{\circ}$ schmolz. Gesamtausbeute: 0,7 g (17 % d.Th.).

F) Darstellung von 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-pyrazin
und 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazol.

a) ω -Amino-2-acetyl-cumaron-hydrochlorid:

12 g (0,05 Mol) ω -Brom-2-acetyl-cumaron wurden in 35 ccm über P_2O_5 getrocknetem Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 7,7 g (0,055 Mol) Urotropin in 50 ccm trockenem Chloroform vereinigt. Schon nach einigen Minuten begann ein weißer Niederschlag auszufallen; nach 15 Stdn. filtrierte man das ausgefallene Produkt ab und wusch es mit wenig Chloroform. Dabei wurde es reinweiß. Nach dem Trocknen an der Luft wog es 12,5 g (66,1 % d.Th.). - Das quartäre Salz wurde in einer Mischung von 50 ccm Methanol und 10 ccm conc. Salzsäure suspendiert; nach 20 Minuten des Rührens hatte sich alles klar gelöst. Schon nach 2 Stdn. begann ein Niederschlag auszufallen. Man ließ einen Tag lang stehen, filtrierte die ausgefallenen, gelbweissen Kristalle ab und ließ das Filtrat auf 12 ccm eindunsten; dabei kristallisierte eine recht große Menge weiteren Produktes aus. Die Gesamtausbeute wurde auf einer Nutsche mit Methanol nachgewaschen und an der Luft getrocknet; 7,5 g.

b) N-[ω -(2-Acetyl)-cumaronyl]-cumaron-carbonsäure-(2)-amid:

- α) Versuch zur Darstellung des Amids durch Umsatz von ω -Amino-2-acetyl-cumaron-hydrochlorid mit Cumaron-carbonsäure-(2)-chlorid in Pyridin:

In einem 500 ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler löste man 5,4 g (0,03 Mol) Cumaron-carbonsäure-(2)-chlorid in 100 ccm Pyridin und trug unter mech. Rührung 7,5 g (0,0355 Mol) ω -Amino-2-acetyl-cumaron-hydrochlorid im Verlauf von 15 Minuten in kleinen Portionen ein. Nach beendeter Zugabe wurde das hellrote Reaktionsgemisch 15 Minuten lang unter fortgesetzter Rührung zum Sieden erhitzt; dabei nahm es eine schwarzrote Farbe an. Man ließ erkalten, gab 350 ccm Wasser zu, filtrierte das spärlich ausfallende, rotbraune, plastische Produkt ab, drückte es auf der Nutsche kräftig aus und trocknete es i. V.; 1,9 g rotbraunes Harz. Beim Umkristallisieren des schwerlöslichen Produktes aus Toluol (100 ccm) unter Zusatz von Tierkohle fielen aus der intensiv fluoreszierenden Lösung 0,55 g sehr feiner, schwarzgelber Nadeln. Man kristallisierte noch einmal aus Toluol (80 ccm) unter Zusatz von Kohle um und erhielt hellgelbe Nadelchen vom F. 298-300°; die Mutterlauge fluoreszierte intensiv hellblau. Offenbar war aus 2 Molekülen ω -Amino-2-acetyl-cumaron durch Kondensation und Oxydation das 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-pyrazin (XXXVII) entstanden. - Zur Analyse wurde eine kleine Probe zum dritten Male aus Toluol umkristallisiert; dabei änderten sich Aussehen und F. nicht mehr.

4,157 mg Substanz: 11,76 mg CO₂ ; 1,46 mg H₂O.

C ₂₀ H ₁₂ O ₂ N ₂ (312,33)	Ber.: C 76,91 %	H 3,87 %
	Gef.: C 77,20 %	H 3,93 %

B) Darstellung des Amids durch die
S c h o t t e n - B a u m a n n -
Reaktion³²⁾:

2,5 g (0,01185 Mol) ω -Amino-2-acetyl-
cumaron-hydrochlorid wurden in 120 ccm Wasser ge-
löst, mit einer Lösung von 2,35 g (0,01305 Mol; 1,1
mal stöch. Menge) Cumaron-carbonsäure-(2)-chlorid in
40 ccm Benzol vereinigt und 1,09 g (0,0272 Mol; 2,3
mal stöch. Menge) NaOH in 5 ccm Wasser zugegeben. Das
Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. lang maschinell geschüt-
telt, das dabei ausfallende Produkt abfiltriert und
i.V. getrocknet; 2,3 g gelbweißer Substanz. Bei der
Umkristallisation aus Toluol (50 ccm) fielen 2 g
(53 % d.Th.) gelbweißer Schuppen, die bei 138° zu
sintern begannen und bei 153-155° schmolzen.

c) 2.5-Di-[cumaronyl-(2)]-oxazol (XXXVIII) :

1,7 g (5,33 mMol) des Amids wurden in 60
ccm POCl₃ über Nacht zum Sieden erhitzt. Man schüt-
tete das grüne Reaktionsgemisch langsam auf Eis und
filtrierte die ausfallenden, grünen Brocken ab; nach
dem Trocknen i.V. wogen sie 1,2 g. Sie wurden in To-
luol gelöst und die tiefbraune Lösung an Al₂O₃
(B r o c k m a n n) chromatographiert; dabei wurde
sie hellgelb. Nach Elution mit Toluol (300 ccm)
dampfte man das Lösungsmittel i.V. ab; 0,95 g (59,2
% d.Th.) gelbweißer Kristalle vom F. 193-196° blie-
ben zurück. Bei der Umkristallisation aus Isopropa-
nol (70 ccm) unter Zusatz von Kohle fielen 0,85 g
(53 % d.Th.) weißer, sehr feiner, watteähnlich ver-
filzter Nadelchen vom F. 196-197,5° aus. Nochmalige
Kristallisation aus Isopropanol änderte den F. nicht
mehr.

4,393 mg Substanz: 12,22 mg CO₂ ; 1,46 mg H₂O.

C₁₉H₁₁O₃N (301,31) Ber.: C 75,74 % H 3,68 %
Gef.: C 75,91 % H 3,72 %

2.5-Diphenyl-pyrazin (XXXIX):

2 g (0,0117 Mol) ω -Amino-acetophenon-hydrochlorid wurden in einem Weithals-Erlenmeyerkolben mit 30 ccm über KOH getrocknetem Pyridin übergossen, kurz zum Sieden erhitzt und dann 25 Minuten lang auf dem Drahtnetz über kleiner Flamme stehen lassen. Dabei ging das Hydrochlorid bis auf einen körnigen Rest in Lösung; das Reaktionsgemisch färbte sich tiefrot. Man goß es in Wasser, filtrierte die ausfallenden, rotgelben Flocken ab und kristallisierte das trockene Produkt (0,7 g) aus Äthanol (70 ccm) unter Zusatz von Kohle um. Es fielen 0,4 g (29,5 % d.Th.) gelber Schuppen vom F. 197,5-199°. Nochmalige Kristallisation aus Äthanol änderte den F. nicht mehr (Literatur-F.: 194° 31), 197° 41).

Literaturverzeichnis

- 1) O. D a n n und M. K o k o r u d z,
Chem.Ber. 91, 172 (1958).
- 2) W. D a v i e s und S. M i d d l e t o n,
J.Chem.Soc. (London) 1958, 822.
- 3) R. R ö s l e r, Dissertation Erlangen 1959.
- 4) W. D a v i e s und S. M i d d l e t o n,
J.Chem.Soc. (London) 1959, 3544.
- 5) E. H i e k e, Privatmitteilung 1958.
- 6) H. E m d e und E. R u n n e,
Arch.Pharm. 249, 360 (1911).
- 7) R. R i e m s c h n e i d e r,
Gazz.chim.ital. 77, 607 (1947).
- 8) P. R u g g l i und E. G a s s e n m e i e r,
Helv.chim.Acta 22, 496 (1939).
- 9) W. B a k e r, A.S. El - N a w a y und
W.D. O l l i s, J.Chem.Soc. (London) 1952, 3163.
- 10) K. V e n k a t a r a m a n, The Chemistry of
Synthetic Dyes. Academic Press Inc., Publishers,
New York 1952, S.1067.
- 11) G. V o l z, Privatmitteilung 1958.
- 12) M. C h a i x, Bull.Soc.Chim.France 53, 700 (1933).
- 13) W. D a v i e s, F.C. J a m e s, S. M i d d l e -
t o n und Q.N. P o r t e r,
J.Chem.Soc. (London) 1955, 1565.
- 14) G. F r i t s c h, Diplomarbeit Erlangen 1956.
- 15) H. M e e r w e i n und Mitarbeiter,
Chem.Ber. 90, 841 (1957).
- 16) R. P u m m e r e r, Ber.dtsch.chem.Ges.
43, 1370 (1910).

- 17) A. L a u b e n h e i m e r,
Ber.dtsch.chem.Ges. 9, 1828 (1876).
- 18) C.A. L o b a r y d e B r u y n,
Rec.trav.chim. Pays-Bas 13, 121 (1894).
- 19) E. F i s c h e r, Liebigs Ann.Chem. 236, 126 (1886).
- 20) E.W. M c C l e l l a n d und J.M. D'S i l v a,
J.Chem.Soc. (London) 1932, 227.
- 21) R. H e n r i q u e s,
Ber.dtsch.chem.Ges. 17, 2669 (1884).
- 22) E. F i s c h e r, Liebigs Ann.Chem. 190, 174 (1878).
- 23) F. H a u f f, Liebigs Ann.Chem. 253, 33 (1889).
- 24) C.E. D a l g l i e s h und F.G. M a n n,
J.Chem.Soc. (London) 1947, 653.
- 25) K.B.L. M a t h u r und H.S. M e h r a,
J.Chem.Soc. (London) 1960, 1954.
- 26) H o u b e n - W e y l, Methoden der organischen
Chemie, Band XI/2, 4.Auflage, 1958, S.11.
- 27) D.G. O t t, F.N. H a y e s, E. H a n s b u r y
und V.N. K e r r, J.Amer.chem.Soc. 79, 5448 (1957).
- 28) C. M a n n i c h und F.L. H a h n,
Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 1545 (1911).
- 29) G. B e n e d i c k t, Dissertation Erlangen 1957.
- 30) F.N. H a y e s, B.S. R o g e r s und
D.G. O t t, J.Amer.chem.Soc. 77, 1850 (1955).
- 31) S. G a b r i e l, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 1133(1908).
- 32) M.T. L e f f l e r und R. A d a m s,
J.Amer.chem.Soc. 59, 2252 (1937).
cf. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
Band XI/2, 4.Auflage, 1958, S.13.
- 33) A.E. G i l l a m und D.H. H e y,
J.Chem.Soc. (London) 1939, 1170.

- 34) C. W i e g a n d und E. M e r k e l,
Liebigs Ann. Chem. 557, 242 (1947).
cf. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
Band III/2, 4. Auflage, 1955, S. 724.
- 35) M. T. O' S h a u g h n e s s y und
W. H. R o d e b u s c h, J. Amer. chem. Soc.
62, 2906 (1940).
- 36) B. W i l l i a m s o n und W. H. R o d e-
b u s c h, J. Amer. chem. Soc. 63, 3018 (1941).
- 37) A. J. B i l b o und G. M. W y m a n,
J. Amer. chem. Soc. 75, 5312 (1953).
- 38) A. K l a g e s und G. L i c k r o t h,
Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1558 (1899).
- 39) R. M ö h l a u, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 2465 (1882).
- 40) H o u b e n - W e y l, Methoden der organischen
Chemie, Band II, 4. Auflage, 1953, S. 449.
- 41) G. R u g g e r i und G. R i g o l i,
Gazz. chim. ital. 54, 550 (1924).
-

Lebenslauf

Am 6. September 1931 wurde ich, Heinz S t o r k, als zweites Kind des Schneidermeisters Theodor Stork und seiner Ehefrau Theresia, geb. Blome, in Datteln in Westfalen geboren. Ab Ostern 1938 besuchte ich die Lohschule in Datteln, ab Herbst 1942 dort das Neusprachliche Gymnasium; an diesem Institut bestand ich nach einer kriegsbedingten Unterbrechung im Jahre 1945 am 12. März 1952 die Reifeprüfung. Vom 1. April bis zum 30. Oktober 1952 praktizierte ich bei der Hüttenwerk Oberhausen-A.G. und begann im Winter-Semester 1952/53 an der Technischen Hochschule Aachen das Studium der Eisenhüttenkunde. Zum Sommer-Semester 1953 wechselte ich die Fachrichtung und studiere seitdem Chemie.

Vor dem Prüfungsausschuß der Fachabteilung Chemie der Technischen Hochschule Aachen bestand ich am 29. Juli 1955 das Diplom-Vorexamen und am 1. August 1958 das Diplom-Hauptexamen. Seit dem Winter-Semester 1958/59 setze ich mein Studium an der Universität Erlangen fort.

oo00oo

